This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

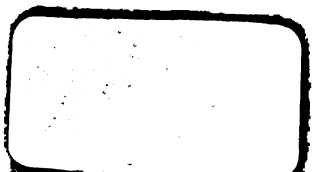
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

UC-NRLF
B 3 777 494

Digitized by Google



Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

JUSTUS LIEBIG'S

ANNALEN

DER

CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

H. KOPP, A. W. HOFMANN, A. KEKULÉ,
E. ERLENMEYER, J. VOLHARD.

BAND 257, ~~HEFT 1.~~

Geschlossen den 1. März 1890.

LEIPZIG UND HEIDELBERG.

C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.

1890.

Digitized by Google

Inhalt.

Seite

Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München :

Bamberger, Eugen, Beiträge zur Theorie sechsgliedriger Ringsysteme 1

Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Halle a./S.:

Doebner, Oscar, die Verbindungen des Benzotrichlorids mit Phenolen; zweite Abhandlung.

I. Derselbe, Benzotrichlorid und die Naphtole 56

II. Doebner, O. und Foerster, A., über Pyrogallol-Benzeïn 60

III. Schroeter, Georg, über o-Kresol-Benzeïn 68

Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium Genf :

1) Arbenz, C., über Phenylsalicylsäure 76

2) Phomina, E., über α- und β-Phenonaphtoxanthon und über Methyloxanthon 87

3) Kaiser, Joseph, über einige Diphenylderivate . . . 95

Formánek, J., über das Uranylchromat und einige seiner Doppelsalze 102

Melikoff, P. und Petrenko-Kritschenko, P., über einige Derivate der Angelicasäure und Tiglinsäure 116

Digitized by Google

H. P
6

JUSTUS LIEBIG'S

ANNALEN

DER

CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

H. KOPP, A. W. HOFMANN, A. KEKULÉ,
E. ERLENMEYER, J. VOLHARD.

BAND 257.

MIT EINER FIGURENTAFEL.

LEIPZIG UND HEIDELBERG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.
1890.

Digitized by Google

ausgeschieden

I.891

Digitized by Google

Inhaltsanzeige des 257. Bandes.

Erstes Heft.

Seite

Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München:

Bamberger, Eugen, Beiträge zur Theorie sechsgliedriger Ringsysteme 1

Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Halle a./S.:

Doebner, Oscar, die Verbindungen des Benzotrichlorids mit Phenolen; zweite Abhandlung.

I. Derselbe, Benzotrichlorid und die Naphtole 56

II. Doebner, O. und Foerster, A., über Pyrogallol-Benzeïn 60

III. Schroeter, Georg, über o-Kresol-Benzeïn 68

Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium Genf:

1) Arbenz, C., über Phenylsalicylsäure 76

2) Phomina, E., über α- und β-Phenonaphtoxanthon und über Methyloxanthon 87

3) Kaiser, Joseph, über einige Diphenylderivate . . . 95

Formánek, J., über das Uranylchromat und einige seiner Doppelsalze 102

Melikoff, P. und Petrenko-Kritschenko, P., über einige Derivate der Angelicasäure und Tiglinsäure 116

137743

Digitized by Google

Seite

Zweites Heft.

Aus dem chemischen Institut zu Marburg :

Zincke, Th., über die Einwirkung von Chlor auf Chinonoxime (Nitrosophenole); erste Mittheilung 133

Untersuchungen aus dem agricultur-chemischen Laboratorium der Universität Göttingen :

XII. Washburn, Dr. J. H. und Tollens, B., über die Abscheidung von krystallisirtem Rohrzucker aus dem Maiskorn 156

XIII. Parcus, Dr. E. und Tollens, B., über die Mehr- oder Weniger-Drehung (Multi-Rotation oder sog. Birotation und Halbrotation) der Zuckerarten . . 160

Preis, K., Beiträge zur Kenntniſs der Arsenverbindungen . . 178

Behrend, Robert und Leuchs, Karl, über Alkylderivate des Hydroxylamins; erste Mittheilung 203

Boettinger, Dr. Carl, zur Oxydation der Gallussäure, des Tannins und der Eichengerbsäuren 248

Drittes Heft.

Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium (Prof. A. Hantzsch) des Polytechnikums Zürich :

Feist, Franz, über Dehydracetsäure 253

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium von Professor Johannes Wislicenus in Leipzig :

106. Winzer, Hugo, über Campherylmalonsäureester . 298

107. Brückner, Carl, über die Condensation von Dichloräther mit den Kresolen 322

108. Reisse, Eugen, über die Zersetzungsproducte der Natriumsalze der gechlorten Milchsäuren . . . 331

109. Peters, Theodor, über das Verhalten der alkylsubstituirten Acetessigester gegen wässeriges Ammoniak 339

110. Derselbe, über die Einwirkung von Alkoholen auf die Acetessigester 353

Schneider, E. A., über die relative Basicität der Sesquioxydhydrate des Eisens und Aluminiums 359

Digitized by Google

JUSTUS LIEBIG'S

ANNALEN DER CHEMIE.

257. Band.

Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.

(Eingelaufen den 12. December 1889.)

Beiträge zur Theorie sechsgliedriger Ringsysteme;

von *Eugen Bamberger* *).

Ich habe im Lauf der letzten Jahre eine Reihe von Thatsachen festgestellt, welche das Verhalten aromatischer Nitrile, Kohlenwasserstoffe, Basen und Phenole gegen nascirenden Wasserstoff betreffen und ziehe auf den folgenden Blättern die theoretischen Consequenzen meiner Versuchsergebnisse, nachdem das Beobachtungsmaterial in der letzten Zeit wesentlich erweitert worden ist.

*) Ich beabsichtige, die Resultate meiner Hydrirungsstudien — sobald dieselben abgeschlossen sein werden — kurz und übersichtlich zusammenzufassen, so dafs man sich leichter in den zahlreichen Einzelmittheilungen, welche in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft zerstreut sind, orientiren kann. Da sich indefs schon jetzt Gesetzmäfsigkeiten allgemeinerer Natur ergeben haben, welche meine weiteren Untersuchungen in neue Bahnen lenken, so habe ich dieselben in dieser Abhandlung zusammengefafst. Die darin — meist nur andeutungsweise — mitgetheilten Thatsachen sind fast durchgehends erst in neuester Zeit festgestellt und daher noch nicht publicirt. Ich werde ausführlichere Berichte darüber in Gemeinschaft mit den Herren Kitschelt, Lengfeld, Müller, Stettenheimer und Strasser nachfolgen lassen.

Digitized by Google

Die hier vertretenen Ansichten werden der Beurtheilung der Fachgenossen als ein Versuch vorgelegt, welcher — mag er nun der Wahrheit näher kommen als frühere oder nicht — jedenfalls den Vorzug besitzt, dafs er den Anstofs zu neuen Experimentaluntersuchungen giebt.

Ich bin in Gemeinschaft mit verschiedenen Herren des hiesigen Laboratoriums damit beschäftigt, die weiter unten niedergelegten Theorieen weiterer experimenteller Prüfung nach verschiedenen Richtungen hin zu unterziehen.

Wenn man die Basen und Phenole der Naphtalingruppe der Einwirkung metallischen Natriums bei der Siedetemperatur des Amylalkohols unterwirft, so nehmen dieselben vier Wasserstoffatome auf — niemals mehr, niemals weniger. Die Addition

---

Da die vorliegende Abhandlung die Kenntnifs der bereits publicirten Resultate wünschenswerth macht, so erlaube ich mir — im Interesse leichterer Orientirung — die Citate der Mittheilungen aus den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft übersichtlich zusammenzustellen.

Hydrirt wurden :

Kohlenwasserstoffe, Diphenyl, Naphtalin, Anthracen, Phenanthren, Acenaphten, Reten (**20**, 3073, **21**, 836).

Nitrile, α- und β-Naphtonitril, Benzonitril, p-Tolunitril (**20**, 1702, 1703, 1711, **22**, 1912).

Phtalimid (**21**, 1888).

Primäre Monamine, α-Naphtylamin (**20**, 2915, **21**, 1786, 1892, **22**, 625).
β-Naphtylamin (**20**, 2915, **21**, 847, 1112).

Secundäre Monamine, α-Aethylnaphtylamin (**22**, 1311).
β-Aethylnaphtylamin (**22**, 1295).

Tertiäre Monamine, α-Dimethylnaphtylamin (**22**, 1311).
β-Dimethylnaphtylamin (**22**, 1295).
β-Diäthylnaphtylamin (**22**, 1760).

Diamine, 1,5 Naphtylendiamin (**22**, 943, 951).
1,4 Naphtylendiamin (**22**, 1382).
1,2 Naphtylendiamin (**22**, 1377).

Chinoline (**22**, 353).

Allgemeine chemische Gesetzmäfsigkeiten (**22**, 767).

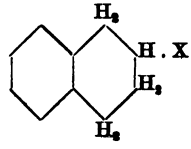
Allgemeine physiologisch-chemische Gesetzmäfsigkeiten (**22**, 777).

Digitized by Google

erfolgt in allen Fällen asymmetrisch, d. h. die vier Addenden suchen eins von den zwei Kohlenstoffsystemen des Naphtalinmoleküls auf. Eine Vertheilung auf beide Systeme zu je zwei konnte bisher nicht beobachtet werden.

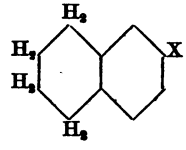
Die Wirkung der Hydrirung ist verschieden, je nachdem sie dasjenige System trifft, welches den Substituenten enthält, oder das andere.

Im ersten Falle — ich nannte ihn den der „alicyclischen" Hydrirung —



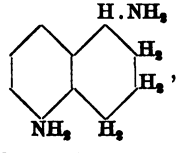
resultiren Wasserstoffabkömmlinge mit aliphatischen Functionen.

Im zweiten Fall — dem der „aromatischen" Hydrirung —



bleibt der aromatische Charakter der Ausgangssubstanz auch in ihrem Wasserstoffabkömmling erhalten*).

Reducirt man binuclear substituirte Naphtalinderivate, so entstehen alicyclisch-aromatische Substanzen,



in deren Molekül die Eigenschaften der Methan- und Benzolgruppe vereinigt sind**). Je nach dem Wunsch des Experi-

*) Aus dieser Abhandlung wird hervorgehen, dafs diese Gesetzmäfsigkeiten, über welche man Näheres Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 767 findet, nur Specialfälle eines allgemeineren Gesetzes sind.

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22, 943, 951.

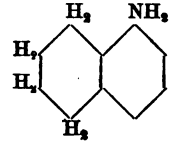
Digitized by Google

mentators lassen sich die einen oder die anderen zum Ausdruck bringen.

Die Hydrirung ist über eine grofse — anscheinend vielleicht überflüssig grofse — Anzahl von Körpern ausgedehnt worden. Man wird indefs aus dieser Abhandlung ersehen, dafs die — bisher unbemerkt gebliebenen — functionellen Aenderungen feinerer Art, welche mit jeder Hydrirung verbunden sind und von welchen unten ausführlich die Rede sein wird, kaum hätten erkannt werden können, wenn nicht das Hydrirungsgebiet nach den verschiedensten Richtungen — der Breite wie der Tiefe nach — durchforscht worden wäre.

Genauere Beschäftigung — namentlich mit dem Vorgange der aromatischen Hydrirung — hat nämlich gelehrt, dafs die Aufnahme von Wasserstoff den aromatischen Charakter des nichthydrirten Systems nicht nur nicht vermindert, sondern sogar erhöht, d. h. ihn demjenigen einkerniger Benzolderivate assimilirt.

Aromatisches Tetrahydro-α-naphtylamin,



ist beispielsweise dem Anilin verwandter als dem α-Naphtylamin.

Diese Behauptung ist aus vergleichenden Untersuchungen hervorgegangen, deren Gegenstand auf der einen Seite Derivate des (nichthydrirten) Naphtalins, auf der anderen Derivate des hydrirten Naphtalins und des Benzols waren; die Prüfung, denen alle drei unterzogen wurden, richtete sich auf diejenigen Reactionen, durch welche sich Naphtalin- und Benzolgruppe wesentlich unterscheiden.

Die Naphtalinabkömmlinge zeigen — wie bekannt — eine Reihe von Eigenthümlichkeiten, welche man bei den Abkömm-

Digitized by Google

lingen des Benzols vermifst, andererseits entbehren sie wieder solche, welche für die letzteren charakteristisch sind.

Diese Eigenthümlichkeiten büfsen nun die Naphtalinkörper in Folge der Hydrirung ein; dafür eignen sie sich dabei specifische Benzolreactionen an.

Als besonders geeignetes Beweismaterial mufsten die Paradiamine erscheinen. Die einkernigen wie Phenylendiamin zeigen eine Reihe charakteristischer Umwandlungen : in Indamine, in Saffranine und in Thionine.

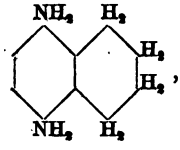
Das Paradiamin des Naphtalins ist dagegen zu diesen Farbstoffbildungen nicht — oder doch nicht in gleicher Weise — befähigt.

Diese Fähigkeit erwirbt es aber, wenn man vier Wasserstoffatome in seinen stickstofffreien Kern einführt.

Tetrahydronaphtindamin.

Versetzt man die wässerige Lösung des (nichthydrirten) 1,4 Naphtylendiaminsulfats mit essigsaurem Natrium und salzsaurem Anilin, so färbt sich dieselbe auf Zusatz von Kaliumdichromat rothbraun *) und es scheiden sich schmutzig braune Flocken ab, welche weder bei längerem Stehen noch beim Kochen irgend welche Zustandsänderung erkennen lassen.

Verfährt man in gleicher Weise mit dem aromatisch hydrirten **) Diamin,



*) Im aller ersten Moment grün — aber so vorübergehend, dafs diese Zwischenfarbe leicht übersehen wird. Ich bemerke ausdrücklich, dafs ohne Zusatz von Natriumacetat auch mit Naphtylendiamin eine (kurze Zeit beständige) Indaminfärbung auftritt. Doch unterscheidet sich dieselbe in Bezug auf Entstehungsweise und Verhalten wesentlich von der der beiden anderen Diamine.

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22, 1382.

Digitized by Google

so treten die Farbenerscheinungen der Indamin- und Saffraninbildung in ebenso glänzender Weise auf wie beim p-Phenylendiamin.'

Zur Darstellung des hydrirten Naphtindamins fügt man zu einer wässerigen Lösung, welche 0,76 g aromatisches Tetrahydro-p-naphtylendiaminchlorhydrat und 0,43 g salzsaures Anilin enthält, eine concentrirte Lösung von 0,33 g Kaliumdichromat. Das hydrirte Indamin scheidet sich sofort in bläulich grünen, voluminösen Flocken ab, welche den Gefäfsinhalt in einen steifen Brei verwandeln. Nach dem Absaugen, Auswaschen und Trocknen stellt es eine tief blaugrüne Masse mit metallischem, rothem Oberflächenschimmer dar. Es löst sich leicht in Wasser mit prachtvoll grüner Farbe auf und wird durch Kochsalz vollständig in flimmernden, kupferfarbig bronzeglänzenden grünen Kryställchen ausgeschieden.

Der Farbstoff zeigt alle typischen Reactionen der Indamine; durch Mineralsäuren und ebenso durch Alkalien wird er sofort zersetzt; kocht man die angesäuerte Lösung, so tritt die schöne Farbe des Saffranins auf und mit den Wasserdämpfen verflüchtigt sich das an seinem stechenden Geruch leicht erkennbare, vierfach hydrirte α-Naphtochinon, über welches ich demnächst in Gemeinschaft mit Herrn Dr. Lengfeld weitere Mittheilungen machen werde.

Der Uebergang zum Saffranin vollzieht sich auch bei diesem hydrirten Indamin ausnehmend leicht; man braucht die mit salzsaurem Anilin versetzte wässerige Lösung nur kurze Zeit stehen zu lassen oder einige Minuten aufzukochen, um die charakteristische Farbwandlung zu erkennen.

Nicht weniger schön läfst sich die Wirkung der Wasserstoffaddition beobachten, wenn man die Paradiamine den Reactionsbedingungen aussetzt, welche in die Gruppe des Methylenblaus führen.

Digitized by Google

Tetrahydronaphtothionin.

Fügt man zu einer angesäuerten Lösung von gewöhnlichem p-Naphtylendiamin Schwefelwasserstoff und darauf Eisenchlorid, so scheiden sich schmutzig dunkelbraune Flocken ab, und die Flüssigkeit nimmt einen gelbbraunen Ton an.

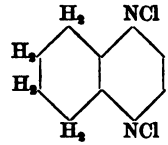
Behandelt man die Lösung des aromatisch hydrirten Abkömmlings in entsprechender Weise, so färbt sie sich prachtvoll violett, so dafs man gewöhnliches p-Phenylendiamin darin vermuthen könnte. Bei nicht zu grofser Verdünnung scheidet sich das hydrirte Thionin in voluminösen, krystallinischen Flocken ab. Es wurde in Wasser, von dem es — besonders in der Hitze — sehr leicht aufgenommen wird, gelöst und durch Kochsalzlösung wieder gefällt. Nach dem Trocknen bildet es ein dunkelviolettes, glänzendes, aus feinen Nädelchen zusammengesetztes Krystallpulver von schönem, metallischem Reflex, welcher besonders beim Druck mit dem Spatel hervortritt. Die Farbe der Lösung ist derjenigen des Lauthschen Violetts aufserordentlich ähnlich; durch Chlornatrium wird der Farbstoff so vollständig gefällt, dafs die filtrirte Flüssigkeit nur mehr schwach weinroth gefärbt ist. — Auf Zusatz von Natronlauge scheidet sich die Base in dunkelgrünen, fast schwarzen, voluminösen Flocken ab.

Der Farbstoff wird von Wolle und Seide sehr leicht mit dunkelvioletter Farbe aufgenommen — so vollständig, dafs die von der Faser ablaufende Flüssigkeit farblos ist.

Da die Dichlordiimide des Naphtylen- und Phenylendiamins mit aromatischen Basen ganz verschiedene Färbungen geben, so habe ich — um auch hier die Benzolnatur der hydrirten Substanz nachzuweisen — das Dichlordiimid des Hydronaphtylendiamins dargestellt, um es mit den beiden anderen vergleichen zu können.

Digitized by Google

Aromatisches Tetrahydro-p-naphtylendichlordiimid,



Versetzt man eine, freie Salzsäure enthaltende, wässerige Lösung von hydrirtem 1,4 Naphtylendiamin mit Chlorkalklösung, so erzeugt jeder Tropfen der letzteren eine gelbliche milchige Ausscheidung. Sobald dieselbe nicht mehr auftritt — wovon man sich an einer abfiltrirten Probe überzeugt — nimmt man das Reactionsproduct mit Aether auf. Derselbe hinterläfst dasselbe meist in Form seideglänzender, langer, gelblich weifser Nadeln; sollte es in öliger Form hinterbleiben, so ist es unschwer durch Auflösen in Alkohol und Zusatz von Wasser bis zu beginnender Trübung in krystallisirten Zustand überzuführen. Es löst sich leicht in den üblichen Solventien, sehr schwer in Wasser. Der Schmelzpunkt liegt bei 68°.

0,1069 g gaben 11,7 cbcm Stickstoff bei 725 mm t = 10,5°.

	Berechnet für $C_{10}H_{10}(NCl)_2$	Gefunden
N	12,26	12,47.

Die Farbreactionen dieses Körpers sind nun denen des p-Phenylendiamindichlordiimids sehr viel ähnlicher als denen des Naphtylendiaminderivats. Letzteres färbt sich, mit alkoholischem Anilin und Salzsäure erwärmt, bordeauxroth; p-Phenylendiamindichlordiimid grün, Hydronaphtylendiamindichlordiimid violett; ersetzt man das Anilin durch Dimethylanilin, so wird das Derivat des Naphtalins gelbbraun, das des Benzols blaugrün, das des Hydronaphtalins smaragdgrün gefärbt.

Wie Eigenthümlichkeiten der Benzolderivate bei Naphtalinabkömmlingen hervortreten, sobald dieselben hydrirt werden, so läfst sich auch nachweisen, dafs aus gleicher Ursache specifische Naphtalinreactionen verloren gehen.

Digitized by Google

Man weifs aus den Versuchen von Liebermann und Hagen*), dafs die Naphtole durch Erhitzen mit Salzsäure und Alkohol auf 150° alkylirt werden, unter Umständen also, unter welchen Phenol und fast alle Derivate desselben unverändert bleiben.

Diese Reactionsfähigkeit büfsen die beiden Naphtole ein, wenn sie vier Wasserstoffatome im unsubstituirten Kern aufnehmen : aromatisches Hydro-α-naphtol verhält sich gegen alkylirende Agentien nicht anders wie Phenol. Ebenso aromatisches Hydro-β-naphtol**).

Auf einen ferneren Unterschied zwischen der Naphtalin- und Benzolreihe hat Zincke***) aufmerksam gemacht : nämlich auf das verschiedene Verhalten der Chinone gegen Phenylhydrazin. Während α- und β-Naphtochinon den zweiwerthigen Rest ($C_6H_5N_2H$) unter Austritt der Elemente des Wassers aufnehmen, wirken die einkernigen Chinone (Benzo- Tolu-Xylo-Thymochinon) einfach oxydirend, indem sie in Form von Hydrochinonen wiedergewonnen werden.

Um auch auf diesem Gebiet die Wirkung der Hydrirung prüfen zu können, wurde das aromatische α-Tetrahydronaphtochinon dargestellt, ein Körper, welcher dem Benzochinon in Krystallhabitus, Flüchtigkeit, Farbe, Geruch u. s. w. so täuschend ähnlich ist, dafs er kaum davon unterschieden werden kann. Dieses hydrirte Naphtochinon verhält sich nun dem Phenylhydrazin gegenüber nicht mehr wie Naphtochinon, son-

---

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 1427. Von Phenolderivaten macht nur Phloroglucin eine Ausnahme (s. Will und Albrecht, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 2107); bei diesem mag die Möglichkeit desmotroper Umlagerung dabei eine Rolle spielen.

**) Aromatisches Tetrahydro-β-naphtol habe ich in letzter Zeit auf verschiedenen Wegen mit Herrn Kitschelt dargestellt; specielle Mittheilung darüber wird bald nachfolgen.

***) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 786.

Digitized by Google

dern wie Benzochinon : es wird einfach zu vierfach hydrirtem α-Naphtohydrochinon reducirt.

Auch dieser Körper, welcher vortheilhafter mittelst schwefliger Säure aus dem Tetrahydrochinon bereitet wird, ist seinem Analogon in der Benzolgruppe, dem Hydrochinon aufserordentlich ähnlich.

Eine weitere, sehr charakteristische Eigenthümlichkeit der Naphtalinreihe ist von Graebe*) in dem Verhalten des α- und β-Naphtols gegen Schwefelsäure gefunden worden; dieselbe erzeugt in der Hitze und bei mäfsiger Verdünnung die — alkaliunlöslichen — Naphtyläther, während Phenol unter gleichen Bedingungen nicht in Phenyläther verwandelt wird.

Auch in dieser Beziehung geht die Reactionsfähigkeit durch den Hydrirungsprocefs verloren : aromatisches Tetrahydro-α-naphtol**) verhält sich gegen heifse Schwefelsäure nicht anders wie Phenol.

Das Verhalten des hydrirten und nicht hydrirten α-Naphtols gegen kalte, concentrirte Schwefelsäure wurde ebenfalls einer vergleichenden Untersuchung unterzogen. Weifs man doch durch Nietzki's***) interessante Versuche, dafs die Naphtole beim Verreiben mit dieser Säure — nach Art der Alkohole — in Aetherschwefelsäuren verwandelt werden, eine Umwandlung, zu welcher einkernige Phenole nicht befähigt sind.

Wieder zeigte sich, dafs diese specifische Naphtalinreaction durch die Aufnahme additionellen Wasserstoffs aufgehoben wird : aromatisches α-Hydronaphtol giebt keine Hydronaphtylschwefelsäure. Ebenso wenig aromatisches β-Hydronaphtol.

Um keine derjenigen Reactionen unversucht zu lassen, durch welche sich Naphtalin- und Benzolkörper unterscheiden,

---

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13**, 1849.

**) Der β-Körper ist daraufhin noch nicht untersucht.

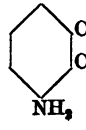
***) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 305.

Digitized by Google

wurde schliefslich auch das Verhalten der Basen gegen salpetrige Säure studirt, obwohl sich hier die Unterschiede ein- und mehrkerniger Substanzen bereits etwas verwischen. Immerhin kann man sagen, dafs die Basen der Naphtalinreihe leichter in Amidoazofarbstoffe umgewandelt werden als diejenigen der Benzolreihe.

Die Einwirkung von salpetrigsaurem Natrium auf ein Gemenge der Basen und ihrer Chlorhydrate ist in diesem Fall nicht zweckmäfsig, denn es führt auch bisweilen bei einkernigen Gebilden direct zur Bildung von Amidoazofarbstoffen. Geeigneter erschien — auf Grund vergleichender Versuche — die Behandlung mit ätherischem Aethylnitrit. Einkernige Basen werden davon nicht — auch nicht spurenweise — in Farbstoffe verwandelt; die beiden Naphtylamine dagegen wohl — wenn auch nur zum Theil.

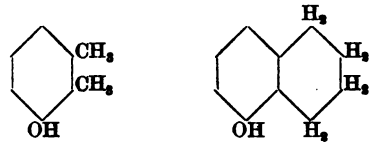
Aromatisches α-Tetrahydronaphtylamin verhielt sich nun dem Aethylnitrit gegenüber nicht wie Naphtylamin, sondern wie Anilin und wie das seiner Constitution nach (s. unten) ihm am meisten verwandte vicinale Xylidin



von welchem Herr Professor Noelting eine Probe gütigst zur Verfügung stellte : es blieb auch nach mehrtägiger Einwirkung unangegriffen zurück. Von Farbstoffbildung keine Spur.

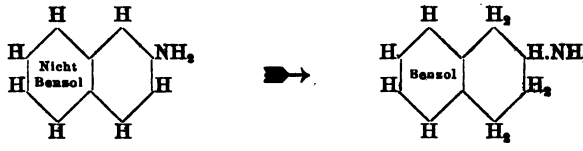
Wie das vicinale Xylidin dem α-Hydronaphtylamin, so steht das vicinale Xylenol, von welchem ich ebenfalls der Liebenswürdigkeit des Herrn Professor Noelting eine Probe verdanke, dem aromatischen Tetrahydronaphtol am nächsten; warum, werden wir später (S. 17 u. 18) sehen :

Digitized by Google



Da nun das Hydro-α-Naphtol sich in seinen Reactionen gegen Eisenchlorid und gegen Chlorkalk ganz verschieden vom α-Naphtol verhält, so verglich ich es in dieser Hinsicht mit dem vicinalen Xylenol und fand, dafs dieses in der That genau dasselbe Verhalten zeigt wie Hydronaphtol : beide geben mit Chlorkalk keine Färbung, sondern nur eine leichte, weifsliche Flockenabscheidung und mit Eisenchlorid eine schwach gelbliche, milchige Trübung, welche erst nach einigem Stehen auftritt.

Für die Wirkung der alicyclischen Hydrirung gilt das Gleiche, was für diejenige der aromatischen festgestellt wurde : auch hier bleiben die aromatischen Functionen des nicht hydrirten Systems nicht nur bestehen, sondern werden sogar noch erhöht. Der Nachweis ist in diesem Falle allerdings schwieriger ; denn der Definition gemäfs bleibt bei alicyclischer Hydrirung der nichtsubstituirte Theil des Moleküls unhydrirt ; da dieser aber nur aus Kohlenwasserstoffradicalen, also aus einem chemisch indifferenten Material besteht, so dürften derartig feine Functionsänderungen wie die bei dem Procefs :

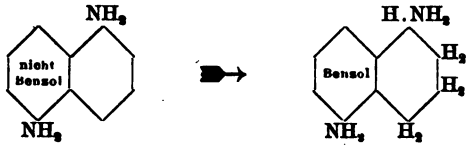


in Frage kommenden kaum erkennbar sein.

Glücklicher Weise ist aber auch eine binuclear substituirte Base früher Gegenstand alicyclischer Hydrirung gewesen : das 1,5 Naphtylendiamin *) :

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 943 und 951.

Digitized by Google



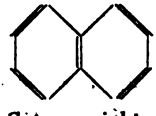
welches bei der Wasserstoffaufnahme eine experimentell nachweisbare Functionsänderung auch im nichthydrirten System erleiden mufste. In der That zeigte das Verhalten der Base vor und nach der Addition sehr wesentliche Unterschiede; vorher wird sie bei mehrtägiger Einwirkung von Aethylnitrit (theilweise) in einen Amidoazofarbstoff verwandelt — nach Art der übrigen Naphtalinbasen; nachher entsteht keine Spur eines solchen.

Ich glaube den Nachweis geliefert zu haben, dafs die Naphtalinderivate stets bei Aufnahme vier asymmetrisch sich anordnender Wasserstoffatome — gleichviel in welchen Kern dieselben eintreten — ihre specifischen Naphtalincharaktere einbüfsen und dafür die Functionen einkerniger (Benzol-) Systeme annehmen *).

Ich stelle daher den allgemeinen Satz auf:

Im Naphtalin und denjenigen seiner Derivate, in welchen jedes der acht Kohlenstoffatome mit nur einwerthigen Radicalen verbunden ist, existiren zwei Kohlenstoffsysteme, von welchen das eine kein Benzolring ist, zu einem solchen aber dadurch wird, dafs das andere System vier Atome Wasserstoff aufnimmt. — (Satz I.)

Die Einschränkung, dafs die Kernsubstituenten einwerthig sind, wird später begründet werden. Die Erlenmeyer-Graebe'sche Naphtalinformel

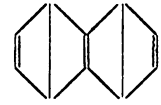


bringt den Inhalt dieses Satzes nicht zum Ausdruck.

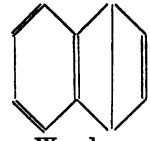
*) Fernere experimentelle Beweise werden unten mitgetheilt werden.

Digitized by Google

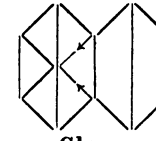
Ebensowenig diejenige von Berthelot und Ballo*) :



wohl aber die Formeln von Wreden**) und von Claus***). Bei Zugrundelegung der letzteren

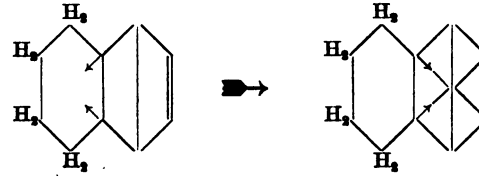


Wreden



Claus.

bestände der Vorgang der Hydrirung in dem Eintritt der Wasserstoffatome in den linksgeschriebenen Ring, welcher drei „Parabindungen“ zeigt :



Die in Folge der Addition disponiblen Valenzen — sie sind in der Figur durch Pfeile bezeichnet — befriedigen ihr Sättigungsbestreben, indem sie zwei Valenzen des bei der Hydrirung unberührt gebliebenen Ringes in der durch die letzte Figur ausgedrückten Weise anziehen.

Der Vorgang ist also in gleicher Weise zu interpretiren, wie dies von Claus für die Aboxydation des einen Ringes bei der Phtalsäurebildung geschehen ist. In beiden Fällen *entsteht* der Benzolring erst in Folge der Veränderung, welche das benachbarte System erleidet.

---

*) Reverdin et Noelting : sur la Constitution de la Naphtaline et ses Dérivés, Mulhouse 1888, p. 14.

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **9, 590.

***) Daselbst **15**, 1405.

Digitized by Google

Die gleichen Betrachtungen gelten von Wreden's Formel, welche sich durch die Art der Kohlenstoffbindung in dem linksgeschriebenen Ring von der Claus'schen unterscheidet und die ich daher in der Folge nicht besonders berücksichtige, weil alles, was sich auf jene bezieht, auch für sie zutrifft.

Die Formel von Claus wäre also insoweit genügend; sie deckt sich aber nicht mit folgender Thatsache.

Es ist durch zahlreiche Versuche festgestellt, dafs bei Naphtalinabkömmlingen — unter den von mir eingehaltenen Bedingungen — dem Eintritt additioneller Wasserstoffatome mit der Zahl vier*) eine Grenze gesetzt ist.

Die Formel von Claus erklärt dieses Phänomen nicht. Wenn zunächst der — in der Figur linksgeschriebene — Benzolkern zum Träger von vier Addenden wird, wie es oben entwickelt wurde, warum erleidet dann nicht bei genügender Wasserstoffzufuhr der in Folge der Tetrahydrirung entstandene — in der letzten Figur rechts geschriebene — Benzolring dasselbe Schicksal, indem sich die durch Pfeile markirten Valenzen gegenseitig absättigen, die anderen aber durch Wasserstoff befriedigt werden?

Ferner — und dieser Einwand scheint mir noch bedeutungsvoller — ist nach der Claus'schen Formel der präexistirende Benzolkern derjenige Theil des Moleküls, welcher die eintretenden Atome aufnimmt, während der benachbarte Ring sich der Hydrirung verschliefst. Thatsächlich verhält es sich aber gerade umgekehrt, denn es ist wiederholt nachgewiesen**), dafs einkernige Basen und Phenole — wie Anilin, Diphenylamin, Pseudocumidin, Phenol, Carvacrol u. s. w. — im Gegensatz zu mehrkernigen der Wasserstoffaddition äufserst schwer, unter den von mir gewählten Umständen fast gar nicht zugänglich sind.

---

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 946.

) Daselbst **22, 1310.

Digitized by Google

Um diese Thatsache in Uebereinstimmung mit der Formel zu bringen, müfste man also den „Pseudobenzolkern" als den Ort der Hydrirung betrachten. Dann aber würde wieder der oben gerühmte Vorzug verloren gehen, dafs sie den Satz I „der Benzolkern *entsteht* erst durch die Wasserstoffaufnahme" zum Ausdruck bringt.

Die Formel von Claus genügt daher nicht. Welche aber genügt?

Zur Beantwortung dieser Frage ist Folgendes vorauszuschicken:

Wir sahen, dafs der Act der Hydrirung dasjenige System, welches davon direct gar nicht berührt wird, in der Weise umwandelt, dafs dasselbe aus einem benzol*ähnlichen* zu einem benzol*identischen* Gebilde wird.

Die Frage liegt nahe, ob denn das andere, durch Aufnahme des Wasserstoffs activ betheiligte System nicht ebenfalls und noch viel energischere Functionsänderungen erleidet.

Das ist allerdings der Fall. Die Resultate von Untersuchungen, welche gröfstentheils erst in allerletzter Zeit in dieser Richtung unternommen wurden, gipfeln in dem allgemeinen Satz:

Wenn von den zwei Kohlenstoffsystemen des Naphtalins und seiner Derivate das eine vier Atome Wasserstoff aufnimmt, so übernimmt es damit die Functionen einer offenen (aliphatischen) Kette. — (Satz II.)

Vereinigt man diese Thatsache mit derjenigen des ersten Satzes, so ergiebt sich als dritter, allgemeinster:

Die Wirkung der vierfachen) Hydrirung in der Naphtalingruppe besteht darin, dafs das Reactionsproduct sich wie ein Benzolabkömmling mit aliphatischen Seitenketten verhält.*

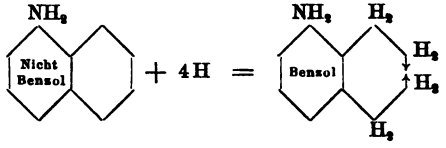
---

*) Natürlich asymmetrischen; von anderer ist überhaupt nicht die Rede.

Digitized by Google

Der hydrirte Theil wird zum Träger der aliphatischen, der nichthydrirte zum Träger der Benzolfunctionen. — (Satz III).

Die Hydrirung des α-Naphtylamins kann auf folgende Weise graphisch dargestellt werden :

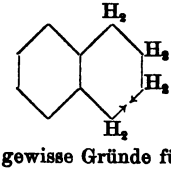


Ich werde in Zukunft in der hieraus ersichtlichen Weise durch sich gegenseitig nähernde Pfeile*) die Existenz von Ringen mit aliphatischen Functionen andeuten.

Dafs ringförmig geschlossene Systeme durch erschöpfende Hydrirung, also — um in der üblichen Weise zu sprechen — durch Auflösung doppelter Bindungen den Charakter kettenförmig angeordneter Kohlenstoffmoleküle annehmen, ist keine neue Beobachtung. A. v. Baeyer**) hat schon beim Studium der hydrirten Phtalsäuren darauf hingewiesen. Auch kürzlich Liebermann, als er die interessanten Resultate seiner Versuche über die Einwirkung von Jodwasserstoff auf hochmoleculare Kohlenwasserstoffe mittheilte. Ich möchte aber hier betonen, dafs diese Wirkung der Addition eine ganz allgemeine ist; sie gilt für andere Radicale nicht weniger wie für Wasserstoff und trifft alle ringförmigen Systeme in gleicher Weise, mögen dieselben den Charakter von Kohlenwasserstoffen,

---

*) *Wo* die Pfeile markirt werden, ist für unsere Betrachtung zunächst unwesentlich; die Formel könnte gerade so gut



sein; es sprechen sogar gewisse Gründe für letztere. Ich komme vielleicht später gelegentlich darauf zurück.

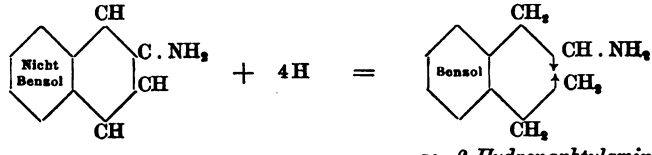
) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21, 2510; **22**, 135 und 779.

Digitized by Google

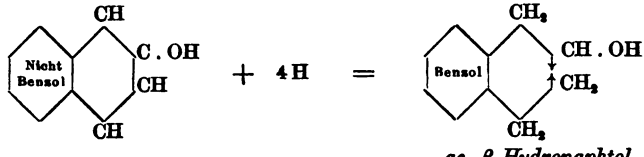
Säuren, Basen oder Phenolen besitzen. Ich hebe diese fundamentale Bedeutung der Addition mit besonderem Nachdruck hervor, weil sie — wie wir sehen werden — für unsere Vorstellungen von der Valenzanordnung in mehrkernigen Systemen von allergröfster Wichtigkeit ist.

Die experimentellen Beweise, welche ich — als factische Unterlage des zweiten und dritten Satzes — beigebracht habe, sind folgende :

Zunächst die Umwandlung, welche die Naphtalinkörper durch die alicyclische — im substituirten Kern verlaufende — Hydrirung erfahren. Man weifs, wie durchgreifend dieselbe ist. Das alicyclische β-Hydronaphtylamin z. B. ist ein Amin der Fettreihe wie das alicyclische β-Hydronaphtol *) ein Alkohol ist:

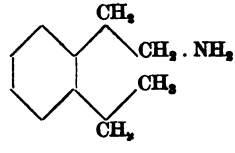


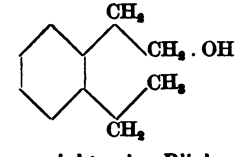
ac. β-Hydronaphtylamin;



ac. β-Hydronaphtol.

Das Verhalten dieser Substanzen ist im Grofsen und Ganzen dasjenige, welches man von β-amidirtem resp. β-hydroxylirtem Diäthylbenzol





erwarten sollte, welche — das ergiebt ein Blick auf die Formeln — die rationellsten Vergleichsobjecte jener alicyclischen Substanzen darstellen.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 197.

Digitized by Google

Um die Beziehungen der alicyclisch hydrirten Naphtalinderivate zu diesen Benzolabkömmlingen zu prüfen, stellte ich — aus Benzylcyanid mittelst Natrium und Aethylalkohol — das schon lange bekannte*) Phenyläthylamin C_6H_5–CH_2.CH_2.NH_2 dar, in der Erwartung, die charakteristischen Eigenschaften des alicyclischen β-Tetrahydronaphtylamins in dieser Base wiederzufinden. In der That zeigten sich beide Körper so ähnlich, dafs man die früher von mir gegebene Charakteristik des alicyclischen Hydro-β-naphtylamins fast Wort für Wort auf das Phenyläthylamin anwenden darf. Beide riechen so gleichartig, dafs man sie kaum unterscheiden kann. Beide geben — und darauf lege ich besonderen Werth — gut krystallisirende, salpetrigsaure Salze, welche ohne Gefahr irgend welcher Zersetzung aus kochendem Wasser umkrystallisirt werden können**). Beide endlich erzeugen unter Verlust der Elemente des Ammoniaks ungesättigte Kohlenwasserstoffe : das Phenyläthylamin Styrol***), das alicyclische Tetrahydro-β-naphtylamin Dihydronaphtalin†).

C_6H_5-CH_2-CH_2-(NH_2) = NH_3 + C_6H_5-CH=CH_2 (Styrol).

$C_{10}H_4$(-CH_2-CH_2)-CH_2-CH-(NH_2) = NH_3 + $C_{10}H_4$(-CH_2-CH_2)-CH=CH (Dihydronaphtalin).

*) Bernthsen, diese Annalen **184**, 304. — Spica, Jahresber. f. Chem. u. s. w. f. 1879, 440. — Fileti, Piccini, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 1700, 1308, 297. — Erlenmeyer, Lipp, diese Annalen **219**, 202. — Schulze, Barbieri, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **14**, 1788; **16**, 1713. — Hofmann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 2740. — Ladenburg, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 783.

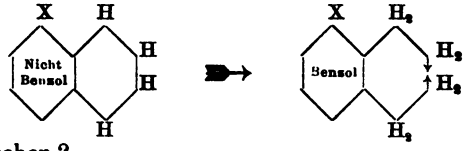
**) Darüber demnächst Näheres mit Herrn Kitschelt.

***) Fileti, Piccini, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 1700. Die Beständigkeit der Nitrite scheint mit der Zahl von Methylengruppen zu wachsen, welche das aromatische Alkyl und die Amidogruppe trennen. Anilin-Benzylamin-Phenyläthylamin bilden in Bezug auf die Beständigkeit ihrer salpetrigsauren Salze eine aufsteigende Reihe.

†) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 1114 bis 1118.

Digitized by Google

Weniger auffällig ist begreiflicher Weise die Functionsänderung des wasserstoffaufnehmenden Systems, wenn dasselbe keine Substituenten enthält — ein Fall, welcher bei der aromatischen Hydrirung vorliegt. Bei dem indifferenten Charakter von Kohlenwasserstoffgruppen durfte man hier auf keine bemerkbare Wirkung rechnen. Denn was sollten für experimentell nachweisbare Umwandlungen in dem rechts geschriebenen System bei dem Procefs :



vor sich gehen?

Um dieselben auch bei Körpern zu erkennen, in welchen der nichtsubstituirte Theil des Moleküls hydrirt wird, bedarf es daher eines Materials, in dem dieser Theil einen deutlich ausgesprochenen chemischen Charakter besitzt.

Als solches wählte ich das Chinolin und seine mehrkernigen Abkömmlinge, die Naphtochinoline und Naphtochinaldine. Diese Substanzen bilden ein vorzügliches Object, um daran die Wahrheit des zweiten und dritten Satzes — nicht weniger aber des ersten — zu prüfen; ich bitte daher, die nachfolgenden Thatsachen auch als ergänzende Beweisstücke für den Satz I aufzunehmen.

Man nimmt mit Recht an, dafs die Atom- und Valenzanordnung im Chinolin derjenigen im Naphtalin genau entspricht. Das eine darf daher mit gleichem Recht zur Argumentation dienen wie das andere.

Die von mir benutzten Versuchsobjecte waren : Chinolin, α-Naphtochinolin, β-Naphtochinolin, β-Naphtochinaldin; Chinolintetrahydrür und verschiedene im Benzolkern substituirte Derivate desselben; Chinolindekahydrür; Isochinolintetrahydrür; die Py-Tetrahydrüre sowie die aromatischen und alicyclischen Octohydrüre der beiden Naphtochinoline und des β-Naphtochi-

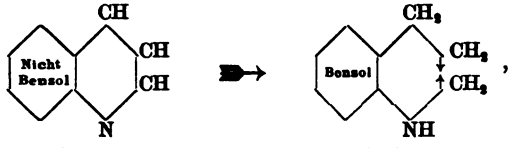
Digitized by Google

naldins; endlich das im Benzolkern vierfach hydrirte α-Naphtochinolin — letzteres in Form seines Polymerisationsproductes.

Da diese Substanzen zum weitaus grösten Theil noch nicht dargestellt waren, so wurden sie nach bekannten Methoden bereitet — die Octohydrüre mit Natrium und siedendem Amylalkohol, die Tetrahydrüre mit Zinn und Salzsäure, das Chinolindekahydrür mit rauchender Jodwasserstoffsäure und Phosphor.

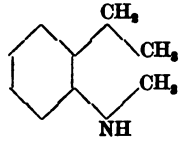
Tetrahydrochinolin.

Die Functionsänderung, welche das Chinolin beim Uebergang in das Tetrahydrür erfährt, besteht — kurz gesagt — darin, dafs es die Eigenschaften eines am Stickstoffatom alkylirten Anilins annimmt. Diese Thatsache ist in voller Uebereinstimmung mit Satz III: der Pyridinkern wird — als Träger der additionellen Wasserstoffatome — zur Seitenkette, der benachbarte Kern zum Benzolring,



Chinolin *Tetrahydrochinolin*

so dafs als nächststehendes Vergleichsobject etwa Aethylmethylanilin:



dem Chinolintetrahydrür an die Seite zu stellen wäre.

Vereinzelte Beobachtungen, welche als Beweis dieser Functionsänderung zu betrachten sind, liegen bereits in der Litteratur vor. So haben schon Königs und Feer*) die Aehnlichkeit des Kairolins (N-Methylchinolintetrahydrürs) mit dem Dimethylanilin hervorgehoben. Wie dieses bildet das

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 2389.

Digitized by Google

Kairolin mit salpetriger Säure ein Nitrosoderivat, welches ähnlich dem Nitrosodimethylanilin in grünen Blättern krystallisirt. Auch Benzotrichlorid wirkt in gleichartiger Weise auf beide Basen ein, denn es erzeugt beim Erwärmen mit Kairolin eine Färbung, die „in Nuance und Beständigkeit derjenigen des Malachitgrüns sehr ähnlich ist." Das Chinolin zeigt alle diese Reactionen nicht.

Auch der von Königs und Feer beobachtete Zerfall des Dimethylhydrochinoliniumhydroxyds beim Erhitzen — in methylirtes Tetrahydrochinolin (Kairolin) und Methylalkohol — verräth deutlich die Anilinnatur der hydrirten Base.

Ueberhaupt spricht das Verhalten der quaternären Ammoniumhydroxyde, welche sich einerseits vom Chinolin, andererseits vom Tetrahydrür desselben ableiten, dafür, dafs das erstere beim Uebergang in das letztere ein Alkylanilin wird. Die quaternären Ammoniumhydroxyde des Chinolins (und ebenso des ähnlich*) gebauten Acridins) haben besondere Eigenthümlichkeiten, durch welche sie sich von denen der aromatischen Basen unterscheiden : sie werden durch Alkalien, theilweise sogar durch Ammoniak aus ihren Salzen deplacirt und sind in Aether löslich; sie sind eben mit den vom Anilin ableitbaren nicht vergleichbar, weil sich im Anilin und Chinolin — wie wir unten noch ausführlicher erörtern werden — die Stickstoffvalenzen in ganz verschiedenen Zuständen befinden.

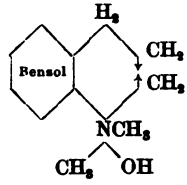
Wird aber das Chinolin (und ebenso das Acridin) hydrirt, so erlangen die quaternären Ammoniumhydroxyde die normalen

---

) Wir werden unten nachzuweisen versuchen, dafs in beiden Basen das Stickstoffatom eine Valenz im centrischen Zustand enthält, was bei den Anilinen nicht der Fall ist. Es scheint, dafs diejenigen Ammoniumhydroxyde, in welchen das mit dem Alkyl und Hydroxyl verbundene Stickstoffatom eine centrische Valenz besitzt, abnorme Eigenschaften haben — ebenso auch die Ammoniumhydroxyde secundär-tertiärer Systeme (S. 30) wie die der Dihydrochinoline, Fischer und Steche, diese Annalen **242, 366.

Digitized by Google

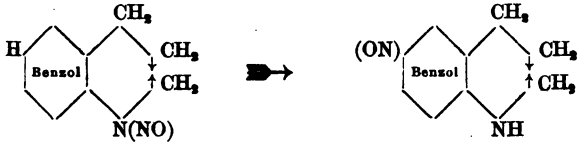
Eigenschaften : Löslichkeit in Aether und Nichtabscheidbarkeit aus ihren Salzen durch Alkalien — eine Thatsache, welche sich als nothwendige Folge unserer Auffassung



Dimethylhydrochinoliniumhydroxyd

ergiebt.

Das in der Litteratur vorliegende Beweismaterial ist damit aber nicht erschöpft. Ich erwähne vor allem noch die wichtigen Beobachtungen Ziegler's*) über das Nitrosamin des Tetrahydrochinolins. Dasselbe erfährt unter der Einwirkung alkoholischer Salzsäure eine Umlagerung in die isomere Nitrosobase; diese Umlagerung folgt nun den von Otto Fischer und Eduard Hepp für nitrosirte Alkylaniline festgestellten Gesetzmäfsigkeiten, indem die Nitrosogruppe ihren Platz mit dem Parawasserstoffatom des Benzolkerns vertauscht :



Endlich führe ich noch eine Beobachtung von Einhorn**) als Beweis für die Anilinnatur des Tetrahydrochinolins an. Während Chinolin sich nicht mit Benzaldehyd zu vereinigen vermag, liefert sein Tetrahydrür — unter ähnlichen Bedingungen und Reactionserscheinungen wie Dimethylanilin — einen Leukofarbstoff, welcher als genaues Analogon des Leukomalachitgrüns zu betrachten ist. Auch hier erzeugen Oxy-

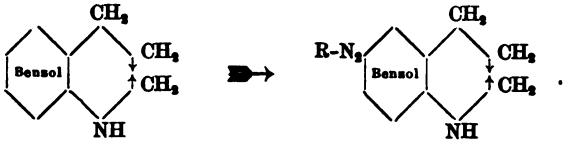
*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 862.

) Daselbst **19, 1243.

Digitized by Google

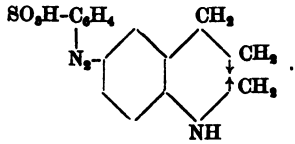
dationsmittel wie Chloranil, Braunstein u. s. w. einen grünen Farbstoff *).

Um nun die im Vorgehenden vertretenen Ansichten durch weitere Versuche zu prüfen, studirte ich das Verhalten des Tetrahydrochinolins gegen Diazokörper. Ist dasselbe wirklich ein Alkylanilin, so mufste es sich mit diesen zu Farbstoffen vereinigen lassen und die Azogruppe mufste in die Parastellung des Benzolkerns (bezogen auf das Stickstoffatom) eintreten :



Der Versuch zeigte, dafs sich Tetrahydrochinolin in der That diesen Voraussetzungen gemäfs verhält.

Sulfophenylazotetrahydrochinolin,



Ein Molekül salzsaures Tetrahydrochinolin wurde in wässeriger Lösung mit einem Molekül fein verriebener Diazobenzolsulfosäure versetzt. Die Farbstoffbildung erfolgt momentan. Nach mehrstündigem Stehen ist das Gefäfs mit dunkelbordeauxrothen, in's Violette spielenden voluminösen Flocken der Farbsäure erfüllt. Zur Reinigung löst man dieselbe in der gerade ausreichenden Menge Natronlauge und fällt das Salz durch gesättigte Kochsalzlösung aus. Man findet es nach kurzem Stehen als feurig rothen, krystallinisch glänzenden, schweren Niederschlag am Boden des Gefäfses abgesetzt;

*) Der Ort, welchen das aliphatische Kohlenstoffatom im Molekül des Hydrochinolins bei dieser Reaction aufsucht, ist von Einhorn nicht ermittelt; ich zweifle nicht, dafs man die Parastellung des Benzolkerns finden wird.

Digitized by Google

nach dem Trocknen zeigt es grünen, metallischen Reflex. Es löst sich in Wasser leicht mit tief dunkelrother Farbe.

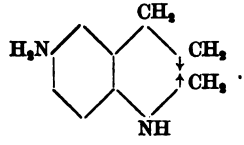
Die freie Farbsäure scheidet sich auf Zusatz von Mineralsäuren in voluminösen Flocken ab, welche sich leicht in heifsem Wasser lösen und beim Erkalten in dunkel stahlblauen, metallisch glänzenden Nadeln — ganz ähnlich dem salzsauren Amidoazobenzol — krystallisiren. Wasser nimmt sie mit himbeerrother Farbe auf.

0,1257 g lieferten 15,5 cbcm Stickstoff bei 709 mm t = 11°.

	Berechnet für $C_{15}H_{15}N_3SO_3$	Gefunden
Na	13,25	13,54.

Ebenso leicht vereinigt sich Tetrahydrochinolin mit Diazobenzolchlorid zu der entsprechenden Farbbase. Auch Kairolin combinirt sich äufserst leicht zu Farbstoffen.

p-Amidochinolintetrahydrür,

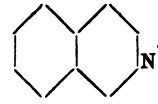


Die Farbsäure wird durch Zinnsalz in salzsaurer Lösung sehr leicht zersetzt. Sobald die dunkelrothe Farbe verschwunden war, setzte man Natronlauge hinzu und entzog der wässerigen Lösung die Spaltbase durch Aether. Nach dem Abdestilliren hinterblieb sie als bald erstarrendes Oel. Durch Aufstreichen auf Thon und Umkrystallisiren aus Benzol gelang es unschwer, ihr die Form glasglänzender, stark lichtbrechender, farbloser Prismen zu geben. Dieselben schmolzen bei 97°, gaben in schwach essigsaurer Lösung mit Eisenchlorid eine rothviolette Färbung, welche auf Zusatz von Salzsäure in Smaragdgrün überging — zeigten also die Eigenschaften des von Ziegler auf mehrfache Weise erhaltenen p-Amidochinolintetrahydrürs, so dafs eine Analyse der Substanz überflüssig war.

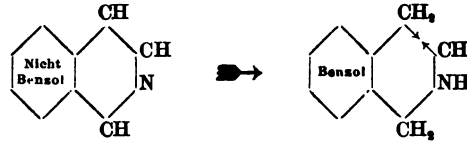
Digitized by Google

Tetrahydroisochinolin.

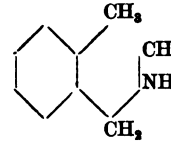
Wie das Tetrahydrür des Chinolins war auch dasjenige des Isochinolins



als Prüfstein der oben ausgesprochenen Sätze zu verwerthen. Im Sinne unserer Auffassung



mufste dasselbe die Functionen eines (homologen) Benzylamins (am Stickstoffatom alkylirten)



zeigen, d. h. die grofse Aehnlichkeit der isomeren Chinoline durfte in ihren Tetrahydrüren nicht mehr zum Vorschein kommen.

Dank der Liebenswürdigkeit des Herrn Dr. van Dorp in Amsterdam, welcher mir eine Probe salzsauren Tetrahydroisochinolins gütigst überliefs, war ich in der Lage festzustellen, dafs diese Base sich in der That so verhält, wie es unsere Ansichten erwarten liefsen.

Wie die Benzylamine ist sie von stärkerer Affinitätsgröfse als Chinolintetrahydrür : sie zieht Kohlensäure aus der Luft an*) und ertheilt dem Wasser alkalische Reaction. Und wie die Benzylamine ist sie nicht befähigt, Diazoreste zur Bildung von Azofarbstoffen aufzunehmen. Ich liefs das Chlorhydrat mit Diazobenzolsulfosäure in wässeriger Lösung stehen; unter diesen Umständen, unter welchen das Tetrahydrür des ge-

*) Hoogewerff und van Dorp, Recueil des trav. chim. **5**, 310.

Digitized by Google

wöhnlichen Chinolins sich momentan tief roth färbt, war nach Verlauf mehrerer Tage nicht die geringste Spur einer Farbstoffbildung zu bemerken und selbst auf Zusatz von Natronlauge blieb die Flüssigkeit vollkommen farblos.

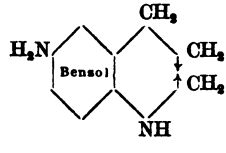
Ueberhaupt war die Bildung von Farbstoffen unter keinen Umständen zu beobachten.

Voraussichtlich bilden sich unter den genannten Bedingungen Diazoamidoverbindungen des Isotetrahydrochinolins, was ich bei den winzigen Materialmengen, die mir zu Gebote standen, nicht mit Sicherheit entscheiden konnte *).

Diese tiefgreifenden Unterschiede zwischen den Tetrahydrüren des Chinolins und Isochinolins werden sich bequem verwerthen lassen, um im gegebenen Fall zu entscheiden, welche der beiden Basen vorliegt. Man hat nur nöthig, mit Zinn und Salzsäure zu erwärmen und die Wirkung des entstehenden Chlorhydrats auf Diazokörper zu prüfen. Tritt Farbbildung ein, so liegt Chinolin vor. So dürfte sich vielleicht auf Grund dieser Prüfung herausstellen, dafs die aus Berberin erhaltene und als Chinolin angesprochene Base Isochinolin ist.

Die Richtigkeit unserer Ansichten war aber nicht nur an den Tetrahydrochinolinen selbst, sondern auch an ihren Substitutionsderivaten nachzuweisen : dieselben mufsten sich — im Gegensatz zu den nichthydrirten Muttersubstanzen — als echte, substituirte Alkylaniline ausweisen.

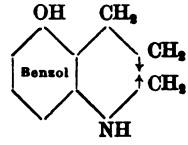
Vom Tetrahydro-p-amidochinolin beispielsweise



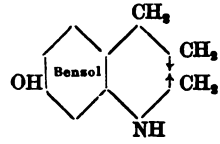
waren die Reactionen eines alkylirten p-Phenylendiamins zu erwarten; ebenso vom Tetrahydro-ana-oxychinolin

*) Nachträglich mit mehr Material angestellte Versuche haben in der That die Bildung von Diazoamidoverbindungen ergeben.

Digitized by Google



und vom Tetrahydro-m-oxychinolin



die Reactionen alkylirter m-Amidophenole.

Substituirte Tetrahydrochinoline.

Diese substituirten Hydrochinoline haben sämmtlich — soweit sie mir überhaupt zugänglich waren — die experimentelle Prüfung glänzend bestanden. Ich glaube daher behaupten zu dürfen, dafs *alle* Tetrahydrochinoline, echte am Stickstoffatom alkylirte Aniline sind, deren Alkyl die — im Allgemeinen unwesentliche — Eigenschaft ringförmiger Atomanordnung besitzt.

Das bereits oben erwähnte p-Amidochinolintetrahydrür verrieth sich durch seine brillanten Farbreactionen in der That als echtes Phenylendiamin : es gab mit salzsaurem Anilin zusammen oxydirt die Indamin- und Saffraninreaction; mit m-Phenylendiamin und Kaliumdichromat die Färbungen des „Tolylenblaus“ und „Tolylenroths“; mit Phenolen und Kaliumdichromat die Reaction der Indoaniline und endlich mit Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid „Methylenblau“.

Beim (unhydrirten) p-Amidochinolin ist von alle dem nichts zu bemerken. Es ist eben noch kein Benzolabkömmling.

Ebenso gut bestanden die beiden Oxychinoline die Prüfung.

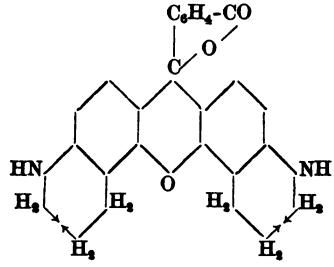
Schmilzt man Anaoxychinolin, von welchem ich der Güte der Herren O. Fischer und Riemerschmidt eine Probe verdanke, mit Phtalsäureanhydrid und etwas Chlorzink zusammen, so bildet sich keine Spur eines Farbstoffs.

Digitized by Google

Wiederholt man dagegen den Versuch mit dem Tetrahydrür, so kommt die Eigenschaft der m-Amidophenole — die Fähigkeit zur Rhodaminbildung — sofort auf brillante Weise zur Erscheinung: die Schmelze färbt sich tief roth und beim Auslaugen mit kochendem, etwas angesäuertem Wasser geht der Farbstoff mit äufserst intensiver, rosarother Farbe und herrlicher gelbgrüner Fluorescenz in Lösung, welche der des Fluoresceïns an Intensität kaum nachstehen dürfte. Die Farbbildung erfolgt so leicht, dafs der Zusatz von Chlorzink ganz überflüssig ist.

Das „Tetrahydrochinolinrhodamin", dessen Chlorhydrat durch Kochsalz aus der wässerigen Lösung in krystallisirter Form abscheidbar ist, ist dem gewöhnlichen Rhodamin sehr ähnlich. Nur ist es bedeutend weniger blaustichig. Seide und Wolle färbt es äufserst leicht.

Seine Formel wäre, wenn man sie derjenigen der Benzolrhodamine nachbildet, folgende:



Genau wie Ana- verhält sich Metaoxychinolin, von welchem mir Herr Prof. Skraup gütigst etwas übersandte. Dasselbe gab in der Phtalsäure-Schmelze keine Spur eines Farbstoffs. Ich kochte darauf — zum Zweck der Darstellung des Tetrahydrürs — einige Kryställchen mit starker Salzsäure und Zinn 5 bis 10 Minuten im Reagensglas, entfernte nach dem Verdünnen mit Wasser das Zinn mit Schwefelwasserstoff, fällte das entstandene Tetrahydrür mit Soda aus, sammelte es in Aether und prüfte die nach dem Abdestilliren desselben hinterbleibenden Krystalle auf ihre Fähigkeit zur Rhodamin-

Digitized by Google

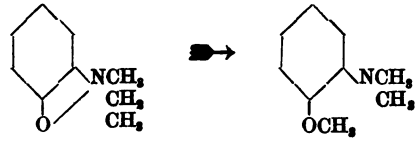
bildung. In der That wurde das Gemenge der Base und des Phtalsäureanhydrids auf Zusatz von Chlorzink schon bei mäfsigem Erwärmen tief carmoisinroth und durch Auslaugen erhielt man wieder eine herrlich gelbgrün fluorescirende, rosarothe Rhodaminlösung, die derjenigen des gewöhnlichen Rhodamins noch ähnlicher ist wie die oben genannte aus Anaoxychinolintetrahydrür, weil sie blaustichiger ist.

Auch dieser Farbstoff geht in saurem Bade leicht auf Wolle und Seide.

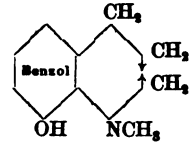
Derselbe bildet sich auch bei Abwesenheit von Chlorzink, doch — wie es scheint — weniger leicht.

Schliefslich wäre noch der Nachweis zu führen, dafs auch Orthochinolintetrahydrüre Benzolderivate d. h. Orthoamidophenole sind. Dieser Nachweis war aber nicht erst von mir zu führen, denn er liegt bereits in der Litteratur vor.

Griefs*) hat vor längerer Zeit beobachtet, dafs bei der Behandlung der Jodalkylate von Dimethyl*ortho*amidophenol mit Alkalien das Alkyl vom Stickstoff- zum Sauerstoffatom wandert.



Genau ebenso verhält sich nun nach Beobachtungen von O. Fischer**) und Kohn das Jodmethylat des *Ortho*-Oxyhydromethylchinolins

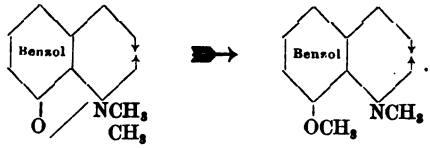


(Orthooxykairolins) :

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 248.

) Daselbst **19, 1040.

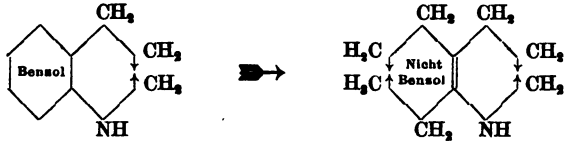
Digitized by Google



Fischer hat das Anhydrid des quaternären Ammoniumoxydhydrats nicht isolirt — was aber für die gegebene Betrachtung ganz gleichgültig ist. Er fügt an seine Beobachtung die Bemerkung: „während eine solche Wanderung des Methyls von Ammonium-quaternärem Stickstoff zum Phenolhydroxyl bei den Versuchen von Griefs nur in *demselben* Benzolkern statthat, zeigen unsere Versuche, dafs die Alkylgruppen auch an das in einem anderen Ringe befindliche Hydroxyl zu wandern vermögen."

Nach unseren Ansichten fällt aber im Grunde genommen auch dieser Unterschied fort; denn der „Ring", welchem das Stickstoffatom angehört, hat nur die Form, nicht die wesentliche Eigenschaft eines (Pyridin)-Rings. Er ist in Wirklichkeit eine ringförmige Seitenkette.

Wird ein aromatisches Ringsystem durch erschöpfende Hydrirung stets zu einem ringförmig aliphatischen, so mufsten die alkylanilinartigen Eigenschaften des Tetrahydrochinolins bei Aufnahme weiterer vier Wasserstoffatome im Benzolkern

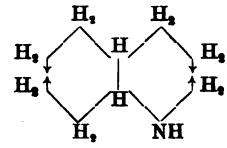


in solche aliphatischer, secundärer Basen übergehen.

Da sich aber in Folge dessen zwischen den gemeinsamen C-atomen beider Systeme eine gewöhnliche (fette) Aethylenbindung herstellt, welche bekanntlich sehr leicht zur einfachen gelöst werden kann, so war vorauszusehen, dafs die Wasserstoffaddition sich nicht auf Benzolsystem beschränken lassen, sondern sich auch auf die mittleren zwei Kohlenstoffatome ausdehnen würde. Es war also die Bildung eines Dekahydrürs zu erwarten. Das Experiment hat dies alles bestätigt.

Digitized by Google

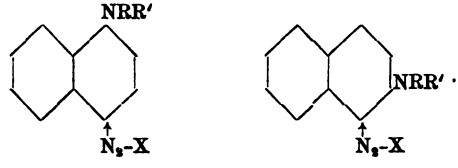
Chinolindekahydrür,



wird mittelst rauchender Jodwasserstoffsäure und Phosphor aus Chinolintetrahydrür erhalten — selbst, wenn die Menge des Reductionsmittels unterhalb der berechneten bleibt. Die Base ist ein rein aliphatisches Amin — ihren Eigenschaften nach das getreue Abbild des Dimethylamins.

Vielleicht noch beweiskräftiger für die oben ausgesprochenen Sätze sind die Beobachtungen, welche ich bezüglich der Einwirkung von Diazoverbindungen auf vierfach und achtfach hydrirte Naphtochinoline und Naphtochinaldine gemacht habe. Anfangs widerspruchsvoll erscheinend, erwiesen sie sich später als nothwendige Consequenz der hier vertretenen Anschauungen. Sie sind es, welche dieselben in erster Linie befestigt haben.

Um die Bedeutung der sogleich zu besprechenden Reactionen in das rechte Licht zu setzen, möchte ich zuvor an die bekannte Thatsache erinnern, dafs Naphtylamine, deren Substituent in der α-Stellung steht, bei der Combination mit Diazoverbindungen den Stickstoff der letzteren in der Parastellung des nämlichen Kernes aufnehmen, während β-substituirte Naphtylamine den Eintritt nur in die benachbarte α- nicht in die β-Stellung gestatten *) :

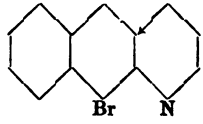


Wir erkennen darin also wieder eine specifische Naphtalinreaction : im Benzolkern ist jeder beliebige Orthopunkt mit Substituenten besetzbar, im Naphtalincomplex nur der in der α-Stellung.

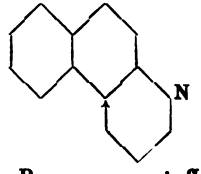
*) Mir ist wenigstens kein derartiger Fall bekannt. α-Brom-β-Naphtylamin giebt z. B. keine Azofarbstoffe.

Digitized by Google

Wie energisch sich das β-Kohlenstoffatom des Naphtalins — wenn das Wasserstoffatom der benachbarten β-Stellung bereits substituirt ist — der Aufnahme einer substituirenden Atomgruppe widersetzt, zeigt der wichtige Versuch von Lellmann*), welcher beobachtete, dafs α-Brom-β-Naphtylamin — der Skraup'schen Reaction unterworfen — nicht ein bromirtes β-Naphtochinolin von anthracenähnlichem Bau



sondern das — auch aus β-Naphtylamin entstehende — β-Naphtochinolin



unter Elimination von Bromwasserstoffsäure erzeugt. Selbst α-Nitro-β-Naphtylamin giebt nach Lellmann's Versuchen eher seine Nitrogruppe in Form von salpetriger Säure her (wenn man es mit Glycerin und Schwefelsäure behandelt), und liefert β-Naphtochinolin, als dafs es die Ringschliefsung in der noch freien β-Stellung gestattete.

Hydrirte Naphtochinoline und Naphtochinaldine.

Das Verhalten der Naphtochinoline gegen Diazoverbindungen ist folgendes :

Die nichthydrirten Basen verhalten sich indifferent; von den hydrirten reagiren unter Farbstoffbildung :

Py-Tetrahydro-α-naphtochinolin,
Ar-Octohydro-α-naphtochinolin,
Ar-Octohydro-β-naphtochinolin,
Ar-Octohydro-β-naphtochinaldin,

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 3154.

Digitized by Google

während keine Farbstoffcomponenten sind *) :

Py-Tetrahydro-β-naphtochinolin,

Py-Tetrahydro-β-naphtochinaldin,

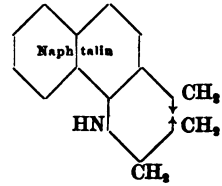
Ac.-Octohydro-β-naphtochinolin,

Ac.-Octohydro-β-naphtochinaldin,

Di-B-Tetrahydro-α-naphtochinolin.

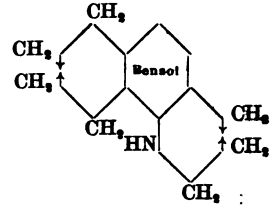
Warum?

Im Tetrahydro-α-naphtochinolin



repräsentirt der Pyridinring — als Träger der additionellen Wasserstoffatome — eine Seitenkette, die Base functionirt daher wie ein alkylirtes α-Naphtylamin; sie folgt als solches den bekannten Combinations-Gesetzen und ist zur Farbstoffbildung — bei freier α-Stellung — ohne Weiteres befähigt.

Dieselben Betrachtungen sind auf das aromatische Octohydro-α-naphtochinolin



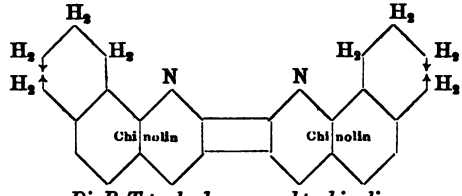
anwendbar. Dasselbe stellt — wie die Formel zeigt — ein Anilin dar, in welchem ein Wasserstoffatom der Amidgruppe

*) Die Combinationsversuche wurden stets in derselben, der Farbbildung günstigen Weise ausgeführt, indem man die Base in Wasser — mit oder ohne Zusatz von etwas Alkohol — suspendirte und Diazobenzolsulfosäure oder ein (krystallisirtes) Diazobenzolsalz hinzufügte.

Digitized by Google

und drei des Benzolkerns substituirt sind. Die Parastellung zum Stickstoffatom ist unbesetzt, der Farbstoffbildung steht daher Nichts im Wege.

Oxydirt man das aromatische Octohydro-α-naphtochinolin unter gewissen Bedingungen, so gelingt es, die vier additionellen Wasserstoffatome des Pyridinrings zu entfernen, ohne das benachbarte Benzolsystem in Mitleidenschaft zu ziehen. Das so entstehende B-Tetrahydro-α-naphtochinolin *) polymerisirt sich spontan zu einer gut krystallisirenden, erst bei 280° schmelzenden Base, welcher man wohl die Formel



Di-B-Tetrahydro-α-naphtochinolin

zu geben hat.

Diese Base ist ein vierfach alkylirtes Dichinolin — also nicht mehr ein Abkömmling des Naphtylamins oder Anilins, wie die vorher genannten Hydrüre des α-Naphtochinolins. Man durfte bei ihr also die Fähigkeit zur Farbcombination ebensowenig erwarten wie beim Chinolin oder Dichinolin.

In der That fehlte ihr dieselbe — obwohl auch hier das zum Stickstoffatom in Parastellung befindliche Wasserstoffatom noch vorhanden ist.

Wie verhalten sich nun β-Naphtochinolin und seine Wasserstoffabkömmlinge gegen Diazokörper?

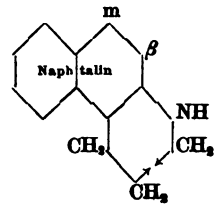
Die Base selbst ist indifferent — wie ihr Isomeres, und wie Chinolin.

Aber auch das Py-Tetrahydrür hat hier — man beachte den Gegensatz zu dem bereits besprochenen α-Hydrür —

*) Darüber demnächst Näheres in Gemeinschaft mit Herrn Dr. Stettenheimer.

Digitized by Google

nicht die Eigenschaften einer Farbcomponente. Denn durch die Wasserstoffaufnahme ist der Pyridinring zur Seitenkette, die Base selbst daher zu einem alkylirten β-Naphtylamin geworden :

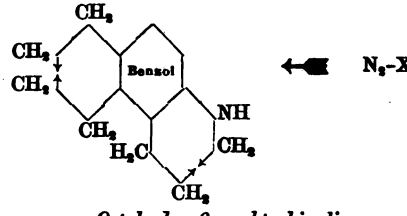


Tetrahydro-β-naphtochinolin.

Die Parastellung zum Stickstoffatom ist besetzt, die benachbarte α-Stellung ebenfalls. Da nun die im gleichen Kern noch vorhandene β-Stellung (ebenso wie die m-Stellung) nach den Gesetzen der Naphtalingruppe dem Eintritt von Substituenten verschlossen ist, so fehlen die Bedingungen zur Farbcombination.

Py-Tetrahydro-β-naphtochinolin bildet daher mit Diazoverbindungen unter keinen Umständen Farbstoffe; letztere erzeugen vielmehr bei richtig gewählten Bedingungen Diazoamidokörper.

Um so bemerkenswerther ist die Wirkung fortgesetzter Hydrirung. Führt man nämlich durch Anwendung energischerer Reductionsmittel auch in das nichtsubstituirte System noch vier Wasserstoffatome ein, so dafs ein Körper von der Formel



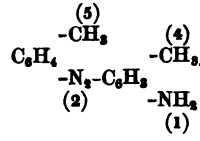
ar. Octohydro-β-naphtochinolin

resultirt, so hat dadurch die Base die Eigenschaften einer Farbcomponente erlangt.

Digitized by Google

Diese Functionsänderung ist eine nothwendige Folge des dritten Satzes (s. S. 16, 17); denn durch die weitere Aufnahme von vier Wasserstoffatomen ist die Umwandlung des Naphtalinderivats (des Tetrahydrürs) in ein Benzolderivat (das Octohydrür) vollzogen und die Base damit unter die Combinationsgesetze der Aniline gestellt. Da in solchen *jede* Orthostellung zur Aufnahme substituirend eintretender Gruppen bereit ist, eine solche aber — wie es die Figur erkennen läfst — zur Disposition steht, so besitzt das *Octo*hydrür den Charakter eines Farbbildners.

In der That erwies sich — denn die Parastellung zur Imidgruppe ist nicht frei — der resultirende Azokörper insofern als *Ortho*farbstoff, als er die (nach Nölting und Witt's Untersuchungen *) für solche charakteristische) Eigenschaft zeigte, in alkoholischer Lösung (auf Zusatz starker Säuren) grüne Salze zu bilden, während die Base selbst mit rother Farbe aufgenommen wird. Die Erscheinung ist ebenso schön wahrzunehmen wie bei dem Amidoazo-p-toluol



Ein treffliches Beispiel, wie die Wasserstoffaddition des einen Systems das andere, benachbarte aus einem Naphtalin- in einen Benzolcomplex umwandelt!

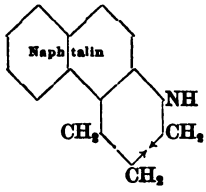
Was vor der Hydrirung „β-Naphtalinstellung" war, ist nach derselben Orthopunkt des Benzolkerns.

Genau dieselben Verhältnisse — natürlich aus gleichen Ursachen — trifft man beim β-Naphtochinaldin. Das aromatische Octohydrür ist eine Farbcomponente, das Tetrahydrür nicht:

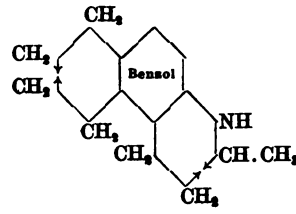
---

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 79.

Digitized by Google

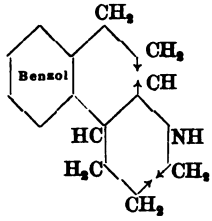


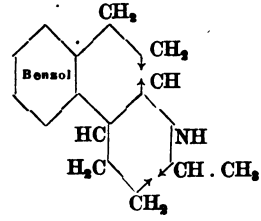
Tetrahydrür



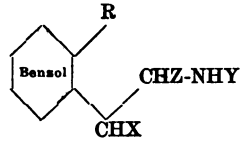
Octohydrür

Was endlich die alicyclischen Octohydrüre des β-Naphtochinolins und β-Naphtochinaldins betrifft, so sind beide der Farbstoffbildung unzugänglich. Ihre Formeln

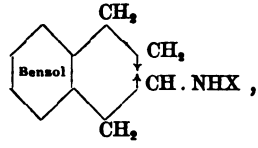




erklären diese Thatsache. Sie functioniren wie substituirte Benzylmethylamine



und verhalten sich daher wie die alicyclischen Hydro-Naphtylamine

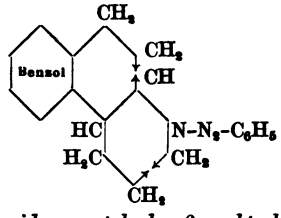


welche ja, wie die Figur zeigt, auf denselben Typus zurückführbar sind *).

*) Interessant ist, dafs sich ihre alicyclische Hydronaphtylaminnatur nicht nur chemisch, sondern auch physiologisch zu erkennen

Digitized by Google

So geben jene Basen — um nur das eine an dieser Stelle herauszugreifen — ebenfalls Diazoamidoverbindungen bei der Einwirkung von Diazosalzen, indem das am Stickstoffatom befindliche Wasserstoffatom substituirt wird.



Diazoamido-ac-octohydro-β-naphtochinolin.

Diese Diazoamidoverbindungen sind den aus alicyclischen Naphtylaminen erhaltenen *) äufserst ähnlich; sie geben in Aether schwer lösliche Pikrate, sie zersetzen sich unter dem Einflufs von Mineralsäuren unter lebhafter Stickstoffentwickelung in Phenol und die betreffende alicyclische Octohydrobase u. s. f. In Folge ihrer beträchtlichen Molekulargröfse sind sie hier von bemerkenswerthem Krystallisationsvermögen.

Damit ist die Zahl derjenigen neuerdings aufgefundenen Thatsachen erschöpft, welche für unsere Vorstellungen über die Valenzvertheilung in mehrkernigen Systemen von Wichtigkeit sind. Ich sagte bereits am Anfang, dafs die bisherigen Molekularbilder des Naphtalins die thatsächlich bestehenden Verhältnisse nicht treffend wiedergeben. Wir stehen daher vor der Aufgabe, ein ähnlicheres an die Stelle derselben zu setzen.

Zu diesem Zweck ist zuvor noch eine — bisher unbe-

---

giebt; Herr Prof. Filehne, welcher die betreffende Untersuchung gütigst ausführte, sagt geradezu: „ac. Octohydro-β-naphtochinolin ist pharmakologisch ein ac. Hydro-β-naphtylamin". Chemische und physiologische Untersuchung gehen auf diesem Gebiete Hand in Hand. S. Ber. d. deutsch. Ges. **22**, 777.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 1112 und **22**, 1302.

Digitized by Google

rücksichtigt gebliebene — Thatsache in Bezug auf die Chemie des Naphtalins festzustellen :

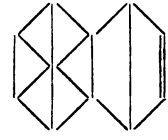
die symmetrische Anordnung seines Moleküls. — (Satz IV.)

Die von Graebe, Reverdin und Nölting dafür erbrachten Beweise sind nicht streng. Man wird den Einwendungen von Claus, welcher die Versuche dieser Forscher auch mit der Annahme einer asymmetrischen Structur für vereinbar hält, nur beipflichten können.

Aber ebensowenig wie Graebe, Reverdin und Nölting die Symmetrie des Naphtalins bewiesen haben, ebensowenig hat Claus die Asymmetrie desselben bewiesen. Seine Behauptung : „es liegen bekanntlich eine Anzahl von Thatsachen*) vor, welche *gegen* die symmetrische Structur sprechen" ist eine Behauptung und kein Beweis.

Mir ist keine solche Thatsache bekannt.

Claus deducirt folgendermafsen : im Naphtalin



ist ein Ringsystem (rechts), welches — verschieden von dem des (linksgeschriebenen) Benzols — Träger der specifischen (fettähnlichen) Naphtalinreactionen ist. Das zweite System erklärt — als Benzolkern — die Bildung von Benzolderivaten, z. B. Phtalsäuren. Dafs diese indefs auch aus dem andern hervorgehen (wie Graebe bewies) beweist nichts gegen die Asymmetrie des Ganzen, denn dieses andere System kann ja *während* des Oxydationsvorgangs zum Benzolring *werden.* Wie, haben wir oben (S. 14) gesehen.

Diese Deduction ist einwurfsfrei; sie beweist aber nur,

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **9**, 590, 1606; **10**, 1303.

Digitized by Google

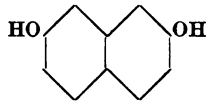
dafs Asymmetrie vorhanden sein kann — nicht, dafs sie vorhanden sein mufs.

Um eine Naphtalinformel zu construiren, handelt es sich aber um das Mufs, nicht um das Kann. Ich glaube nun, dafs man aus folgenden Gründen die symmetrische Structur annehmen mufs :

Erstens — weil die Zahl Zwei der Monosubstitutionsproducte niemals überschritten worden ist.

Zweitens — wegen des Verhaltens des binuclearen (2,7) Dioxynaphtalins, welches von Ebert und Merz aus Naphtalindisulfosäure (sog. α-Säure) dargestellt wurde.

Bei symmetrischer Anordnung des Moleküls mufste nämlich die aufserordentlich leichte Aetherificirbarkeit, welche oben bereits als Characteristicum der Naphtole hervorgehoben wurde, *beiden* Hydroxylgruppen des 2,7-Dioxynaphtalins



gemeinsam sein. Das ist nun in der That so.

Liebermann und Hagen*) haben schon vor längerer Zeit festgestellt, dafs Dioxynaphtalin aus „Naphtalindisulfosäure" beim Erhitzen mit Alkohol und Salzsäure in den Diäthyläther verwandelt wird. Obwohl über die Eigenschaften ihres Versuchsmaterials nichts angegeben ist, entspricht dasselbe jedenfalls der Stellung 2,7, denn nur dieses wird aus Naphtalindisulfosäure erhalten.

Die genannten Forscher haben die theoretische Wichtigkeit ihrer Beobachtung vielleicht nicht in vollem Mafse gewürdigt, denn sie theilen dieselbe als Beispiel specifischer Naphtalinreaction ohne jeden weiteren Zusatz mit — nachdem bereits Wreden seine asymmetrische Formel aufgestellt

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 1428.

Digitized by Google

hatte. Und auch später, als Claus mit Entschiedenheit für die Asymmetrie des Naphtalins eingetreten war, sind sie nicht mehr darauf zurückgekommen.

Bei der grofsen Bedeutung der vorliegenden Frage habe ich es nicht für überflüssig gehalten, den Versuch in etwas veränderter Form zu wiederholen. β-Naphtol wird bekanntlich bereits bei Wasserbadtemperatur durch Alkohol und Schwefelsäure ätherificirt. Ich überzeugte mich, dafs diese Reactionsfähigkeit *beiden* Hydroxylgruppen des 2,7-Dioxynaphtalins zukommt.

5 g der — durch Erhitzen von sogenannter α-Naphtalindisulfosäure mit Kali im Nickeltiegel (auf 270°) dargestellten *) — Substanz wurden mit 22 g Methylalkohol und 11 g englischer Schwefelsäure acht Stunden auf kochendem Wasserbad digerirt. Die nach dem Erkalten reichlich ausgeschiedene Krystallisation wurde durch Zusatz von Wasser erheblich vermehrt. Sie bestand theils aus feinen glänzenden Nadeln, theils aus kugelförmigen harten Knollen und verrieth schon durch den angenehmen heliotropartigen Geruch, dafs sich die Methylirung vollzogen hatte. Unangegriffenes Dioxynaphtalin liefs sich leicht durch warme verdünnte Natronlauge entfernen. Die Reinigung der rückständigen Masse geschah theils durch Destillation im Dampfstrom, welcher dieselbe in stark flimmernden atlasglänzenden Blättchen fortführte, theils durch Krystallisation aus kochendem Alkohol, aus dem die Substanz bei langsamem Erkalten in prächtigen farrnkrautartig gestreiften und gezackten flachen Prismen vom constant bleibenden Schmelzpunkt 136,3° anschofs.

---

*) Ebert und Merz, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **9**, 592; s. a. Schieffelin: „Ueber einige tetrahydrirte Diamine der Naphtalinreihe", Inauguraldissertation. München 1889.

Digitized by Google

Dafs der Dimethyläther vorlag, wurde durch die Unlöslichkeit in Alkalien und durch die Analyse bewiesen.

0,2563 g lieferten 0,7179 CO_2 und 0,1499 H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_6(OCH_3)_2$	Gefunden
C	76,59	76,39
H	6,38	6,49.

Ueberdies zeigte sich das Product identisch mit demjenigen, welches Weber*) aus Dioxynaphtalin, Jodmethyl und Kaliumhydrat erhalten hat. Der von Letzterem angegebene Schmelzpunkt ist um 2,3° zu niedrig.

Die Methylirung mittelst Schwefelsäure und Alkohol ist als Darstellungsmethode zu empfehlen.

Ich halte die Symmetrie des Naphtalinmoleküls also für thatsächlich bewiesen**) und wir stehen jetzt vor der Aufgabe, den Inhalt dieser Mittheilung in einer Formel zum Ausdruck zu bringen.

Dieselbe mufs erklären :

I. dafs das Molekül des Naphtalins symmetrisch ist,

II. dafs von den zwei Kohlenstoffsystemen, aus denen sich dasselbe zusammensetzt, das eine — und als Folge von I. auch das andere — kein Benzolsystem ist,

III. dafs den additiv aufnehmbaren Wasserstoffatomen mit der Zahl vier eine (erste) Grenze gesetzt ist,

IV. dafs durch die (asymmetrische) Aufnahme derselben das dabei betheiligte Kohlenstoffsystem aliphatische, das unbetheiligte System Benzolfunctionen annimmt.

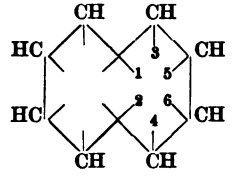
---

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **14**, 2206.

**) Es wäre allerdings denkbar, dafs beide Systeme — obwohl keine Benzolsysteme und obwohl übereinstimmend im Verhalten gegen Schwefelsäure und Alkohol — untereinander verschieden sind. Diese an sich unwahrscheinliche Annahme (denn es ist, wie oben bemerkt, keine gegen die Symmetrie sprechende Thatsache bekannt) wird durch die nie überschrittene Zahl zwei der Monoderivate noch unwahrscheinlicher.

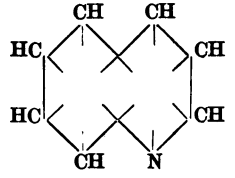
Digitized by Google

Diesen vier Bedingungen genügt das Schema :



welches als Uebertragung der centrischen Benzolformel von Baeyer's*) auf das Naphtalin erscheint.

Für das Chinolin gilt das entsprechende Symbol



Ich halte daher die öfter discutirte Frage, ob darin Para- und Orthobindungen oder nur letztere vorhanden sind, für gegenstandslos : ich nehme weder Para- noch Orthobindungen darin an.

Die centrischen Valenzen, welche ich lieber als „potentielle" (warum, werden wir später sehen) bezeichnen möchte, stelle ich mir vor als richtende Kräfte, etwa wie magnetische Anziehungen; jede Gleichgewichtsstörung, welche ein solches System von 6 potentiellen Valenzen trifft, z. B. jeder Additionsprocefs hat eine *bestimmte* paarweise Anordnung dieser anziehenden Kräfte zur Folge, welche je nach den Umständen wechselt, und ebenso Ortho- wie Meta- wie Parabeziehungen entsprechen kann.

Ich gestehe zu, dafs die Annahme eines aus 10 Kohlenstoffatomen bestehenden Ringes, dessen nicht durch Radicale

*) Herr Prof. v. Baeyer ersucht mich, in seinem Namen mitzutheilen, dafs H. Armstrong (Journ. of the chem. soc. **51** (1887), 264) schon vor ihm gelegentlich die centrische Benzolformel aufgestellt hat.

Digitized by Google

gesättigte Valenzen in einem Zustand gegenseitiger Compensation sind, anfänglich etwas Befremdendes hat — besonders weil sie uns, wie wir sogleich sehen werden, zu der weiteren Annahme zwingt, dafs bei der Synthese von Naphtalin — aus Benzolderivaten der ringförmige Zusammenhang der letzteren gelöst wird.

Ich verkenne auch das Hypothetische der centrischen Naphtalinformel nicht und weifs, dafs es noch langer anstrengender Arbeit bedarf, um ihre Berechtigung nachzuweisen. Aber, da mir keine der sonst vorgeschlagenen Formeln dasselbe zu leisten scheint, so benütze ich dieselbe so lange, bis sie durch eine bessere ersetzt werden wird.

Ein centrisches Gebilde, wie es hier für Naphtalin (und Chinolin*)) in Vorschlag gebracht ist, ist weder ein Benzol- noch ein aliphatisches System; es steht gewissermafsen zwischen beiden.

Dasselbe kann man von den Functionen der Naphtalinabkömmlinge sagen.

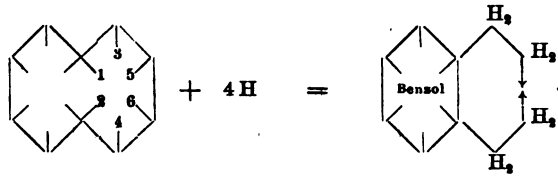
Dafs ein solches Gebilde den Bedingungen I und II genügt, ist ohne Zusatz ersichtlich.

Aber auch die dritte und vierte Forderung wird befriedigt; denn man erkennt, dafs — wenn der Gleichgewichtszustand in dem mit Ziffern bezeichneten Valenzsystem (s. Figur auf voriger Seite) durch Aufnahme von vier Wasserstoffatomen bei 3, 4, 5, 6 gestört wird — dafs dann die Compensation der Bindungskräfte 1 und 2, welche nur in einem *hexa*centrischen System stattfindet, aufhört und gegenseitige Absättigung (actuelle Bindung) eintritt. Es resultirt daher durch Ringschlufs ein Benzolsystem :

---

*) und, wie wir weiter unten sehen werden, für alle Combinationen sechsgliedriger (C- und N-) Ringsysteme mit gemeinsamen Kohlenstoffatompaaren.

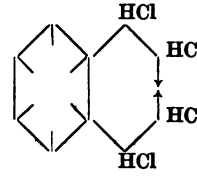
Digitized by Google



Ein solches aber ist — das ist experimentell festgestellte Thatsache — unter den üblichen Bedingungen nicht hydrirbar. Die Wasserstoffaddition hört daher bei der Zahl vier auf.

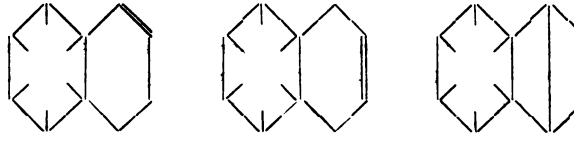
Dieser Vorgang der Benzolbildung findet bei *jeder* Gleichgewichtsstörung eines Systems statt.

Daher sind alle Additionsproducte — unabhängig von der Anzahl der Addenden — oder allgemeiner ausgedrückt, alle Körper der Naphtalingruppe, in welchen eins der acht Kernkohlenstoffatome mit mehrwerthigen Radicalen (s. S. 13) verbunden ist, nicht mehr Abkömmlinge des Naphtalins, sondern solche des Benzols. Es ist also durchaus in Uebereinstimmung mit dieser Theorie, wenn der Techniker seine Phtalsäure nicht aus Naphtalin, sondern aus dem Tetrachlorid



bereitete, in welchem sich die Valenzmetamorphose zum Benzolring bereits vollzogen hat.

Natürlich ist es nicht erforderlich, dafs die Gleichgewichtsstörung des Valenzensystems durch Addition von vier Radicalen bewirkt wird; es genügen dazu auch zwei. Körper, wie α- und β-Naphtochinon, Dihydronaphtalin u. s. w., welche auf Typen



Digitized by Google

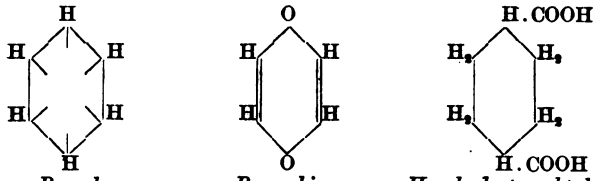
zurückgeführt werden können, sind daher Derivate des Benzols, nicht des Naphtalins.

Sie sind jedoch von denjenigen Körpern, welche durch Absättigung *vier* „freier" Valenzen des einen Systems entstehend zu denken sind, z. B. von den Tetrahydronaphtylaminen zu unterscheiden. Denn das rechtsgeschriebene System hat in diesem Falle nicht die Functionen einer aliphatischen Seitenkette (weſswegen ich auch hier die Pfeile fortgelassen habe), sondern besondere Functionen; es wird von diesen Systemen sogleich die Rede sein.

Man kann nämlich die Benzolabkömmlinge auf drei verschiedene Ringsysteme zurückführen: auf „centrische", auf „gemischte" (secundär-tertiäre) und auf „aliphatische" (secundäre).

Als typische Beispiele dieser drei Klassen mögen gelten:

I. II. III.



Benzol *Benzochinon* *Hexahydroterephtalsäure*

In den centrischen Systemen befinden sich die Valenzen in einem eigenthümlichen Zustand, welchen man als denjenigen potentieller Bindung bezeichnen kann. Dieser besondere Valenz*zustand* ist der Träger der charakteristischen „aromatischen" Eigenschaften und ich glaube, daſs Armstrong und v. Baeyer durch Einführung dieses vollkommen neuen Begriffes zum ersten Mal das Wesentliche in der Definition der „aromatischen Körper" getroffen haben. Nicht die Ringform*)

*) Daſs die Ringform an sich nicht bestimmend ist für den Charakter aromatischer Substanzen, ist jetzt eine unbestreitbare Thatsache. Sobald das Ringsystem genügend mit Addenden beladen ist, hat es aliphatische Eigenschaften. Ueberdies kennen wir auch Ringsysteme der Fettreihe. Zu Trägern aromatischer Eigenschaften werden die geschlossenen Systeme erst mit der Anwesenheit centrischer Valenzen.

Digitized by Google

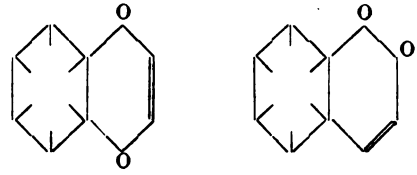
des Kohlenstoffsystems, auch nicht die Gruppirungsart der Kohlenstoffbindungen, sondern der besondere (potentielle) *Zustand* der Valenzen bedingt die aromatische Eigenthümlichkeit.

Dieser centrische Zustand, welcher nach unseren bisherigen Erfahrungen nur in einem System von *sechs*, sich gegenseitig richtenden Bindungskräften bestehen kann, wird durch jede Gleichgewichtsstörung, welche das System trifft, also z. B. durch jeden Additionsvorgang aufgehoben.

Werden durch diese Gleichgewichtsstörung *sämmtliche* centrischen Valenzen anderweitig — z. B. zur Fixirung addirter Radicale — verwendet, so resultiren Körper vom Typus III, welche als ringförmig *aliphatische* Körper mit einfacher Kohlenstoffbindung aufzufassen sind.

Wird dagegen nur *ein Theil* der centrischen Valenzen zur Fixirung von Radicalen benützt — wie bei sämmtlichen *partiellen* Additionen oder bei der Bildung der Chinone — so entstehen secundär-tertiäre Systeme, Körper vom Typus II, indem die bei der Addition unbetheiligten centrischen Valenzen aus dem Zustand potentieller in denjenigen actueller (paarweis *bestimmter*) Bindung übergehen.

Je nach der Lage, welche diese actuellen Bindungen in den gemischten (secundär-tertiären) Systemen einnehmen, sind die Eigenschaften der einzelnen Glieder dieser Gruppe verschieden (zu der auch die verschiedenen Terpene wahrscheinlich gehören). Es sei hier nur an die wesentlichen Unterschiede erinnert, welche z. B. zwischen dem α- und dem β-Naphtochinon



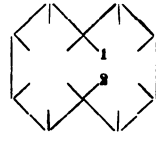
bestehen.

Digitized by Google

Der Unterschied zwischen den Chinonen des Benzols und Naphtalins auf der einen Seite und denjenigen des Anthracens, Phenanthrens u. s. w. auf der anderen Seite dürfte nicht — wie von Manchen angenommen wird — in der Art der Sauerstoffbindung, sondern lediglich in der Natur der Kohlenstoffsysteme liegen, welche beiden Chinonklassen zu Grunde liegen. Ich halte sämmtliche Chinone für Ketoverbindungen, deren verschiedener Charakter dadurch bedingt wird, dafs die Carbonyle der einen Gruppe (der Benzo- und Naphtochinone) gemischten (secundär-tertiären) Systemen angehören, die der andern aber nicht.

Es wird unten noch auf die Chinone mehrkerniger Kohlenwasserstoffe zurückzukommen sein.

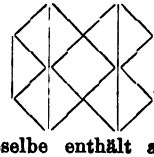
Wir sahen, dafs jede Gleichgewichtsstörung, welche das dihexacentrische Valenzsystem des Naphtalins *)



erleidet, vom Uebergang der Valenzen 1, 2 aus dem Zustand potentieller in den actueller Bindung begleitet ist, d. h. dafs jede Gleichgewichtsstörung den Schlufs zum Benzolring in einem Theil des Moleküls zur Folge hat.

---

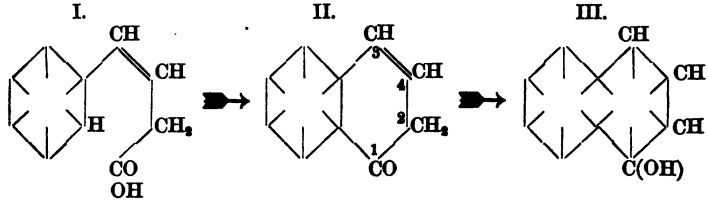
*) Nach Abschlufs dieser Abhandlung wurde ich durch Herrn Prof. v. Baeyer darauf aufmerksam gemacht, dafs in dem Lehrbuch der organischen Chemie von Laubenheimer eine ähnliche Naphtalinformel



angegeben ist. Dieselbe enthält aber keine potentiellen Bindungen (worauf ich gerade besonderen Accent lege), sondern actuelle.

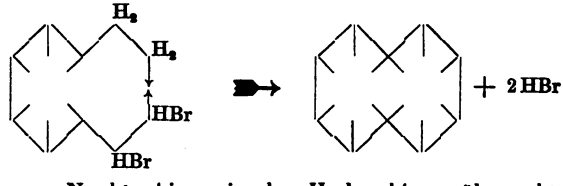
Digitized by Google

Dafs indefs auch der entgegengesetzte Vorgang möglich ist, mufs man — bei consequenter Durchführung der hier vertretenen Ansichten — aus der Synthese von Derivaten des Naphtalins aus solchen des Benzols schliefsen. Die Entstehung von α-Naphtol, z. B. aus Phenylisocrotonsäure, drücke ich durch folgende Symhole aus :



Darnach entsteht zunächst die Pseudoform des α-Naphtols (II), also ein „gemischtes "Ring-System. In Folge der Tendenz zur Bildung eines centrischen Systems (III) wandert das Wasserstoffatom der Methylengruppe zum Sauerstoff und es werden zwei Valenzen (1,2) disponibel, deren richtende Kraft den Zusammenhang des (linken) Benzolrings und die actuelle Bindung 3,4 löst und das dicentrische Naphtalinsystem herstellt.

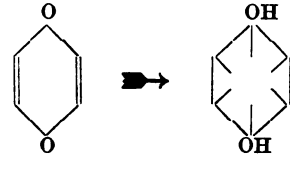
Ganz ähnliche Vorgänge spielen sich ab, wenn Dihydronaphtalindibromid *) in Naphtalin :



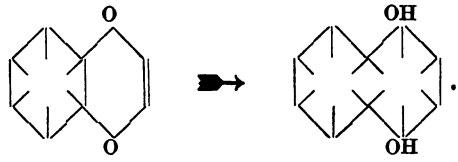
oder wenn Naphtochinon in das Hydrochinon übergeht **) :

*) Bamberger und Lodter, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 1706; **21**, 1904.

**) Derselbe Uebergang actueller in potentielle Valenzen findet natürlich auch bei der Reduction des Benzochinons zu Hydrochinon



Digitized by Google



Das Befremdende, was die Annahme derartiger — noch dazu durch so wenig gewaltsame Eingriffe bewirkter — „Ringsprengungen“ hat, verliert sich vielleicht, wenn man bedenkt, dafs eine Valenzlösung im gewöhnlichen Sinne hier gar nicht stattfindet. Wenn Aethylen in Aethan übergeht, so werden zwei zur Kohlenstoffbindung dienende Kräfte anderweitig — zur Fixirung von Wasserstoff — benutzt und die Beziehung der beiden Kohlenstoffatome hört — soweit sie durch eben diese zwei Valenzkräfte vermittelt wurde — gänzlich auf. Eine Rückkehr zu diesen Beziehungen, die Wiederherstellung des Aethylens, findet daher ohne starke Eingriffe nicht statt.

Anderer Natur aber ist die Umwandlung von Benzol in Naphtalin. Hier dauern die Beziehungen der fraglichen zwei Kohlenstoffatome auch *nach* der „Valenzlösung“ fort; es findet keine Aufhebung, sondern nur eine Zustandsänderung der betreffenden Bindungen statt. Dafs diese in doppeltem Sinne möglich ist, dafs ebenso actuelle Anziehung zur potentiellen wird (bei Synthesen des Naphtalins aus Benzol) wie umgekehrt (bei Additionen), darin liegt durchaus nichts Wunderbares.

Noch ist eine Frage unberührt geblieben : diejenige nach der räumlichen Anordnung der Kohlenstoffatome im Naphtalin.

---

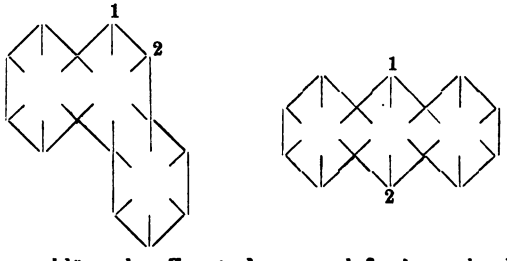
statt. Dafs sich dabei nicht der secundäre Alkohol, Dihydrodioxybenzol bildet, hat wohl Manchen gegen die Diketoformel des Benzochinons eingenommen. Indefs steht die Bildung von Hydrochinon in voller Uebereinstimmung mit unseren Ansichten. Sobald sich ein Wasserstoffatom an das Sauerstoffatom angelagert hat, werden Valenzen disponibel, deren richtende Kraft die übrigen actuellen in potentielle verwandelt und das centrische System des Benzols erzeugt. Dies aber ist weiterer Addition nicht zugänglich (s. S. 15).

Digitized by Google

Befinden sich beide Systeme in einer Ebene oder nicht? Ich glaube, diese Frage wegen der ausgesprochenen Orthofunctionen der Peristellung (1,8) verneinen zu sollen, denn man überzeugt sich — besonders leicht am Modell — dafs die Kohlenstoffatome dieser Stellung nur dann in räumlicher Nähe sind, wenn die Ebene des einen Systems recht- oder gar spitzwinklig zu derjenigen des anderen steht. Voraussichtlich wird dieser Winkel aber kein constanter sein, sondern je nach der Natur der Derivate sich ändern. Ich berühre diese Fragen übrigens nur beiläufig und lege keinen Werth auf dieselben, weil sie sich vorläufig noch einer exacten Behandlung entziehen.

Die Formeln mehrkerniger Ringsysteme.

Unsere Betrachtungen haben sich am Naphtalin, Chinolin und den Combinationen beider entwickelt. Sie sind aber auf alle mehrkernigen, sechsgliedrigen Kohlenstoff- und Stickstoffsysteme übertragbar. Sie gelten *) für Anthracen, Phenanthren, Chrysen, Pyren, Acenaphten nicht weniger, wie für Acridin, Phenanthrolin, Chinazolin u. s. f. Aus den centrischen Formeln des Phenanthrens und Anthracens z. B.

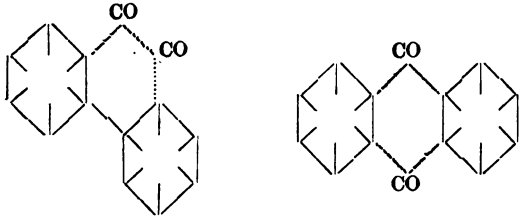


geht ohne erklärenden Zusatz hervor, dafs sie weder Naphtalin — noch Benzolsysteme enthalten, dafs sie aber durch jede

*) Die Combination aus fünf- und sechsgliedrigen Systemen hoffe ich später — wenn im Gang befindliche Experimentaluntersuchungen abgeschlossen sein werden — unter ähnlichen Gesichtspunkten erörtern zu können. Ich will schon hier bemerken, dafs ich auch Thiophen, Thiazol u. s. w. als centrische Systeme betrachte, in welchen das Schwefelatom vierwerthig wirkt; Pyrrhol, Imidazol, Indol, Anhydrobasen u. s. w. als centrische Systeme mit einem fünfwerthigen Stickstoffatom.

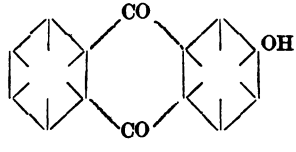
Digitized by Google

Gleichgewichtsstörung — z. B. Addition — in solche umgewandelt werden können — vorausgesetzt, dafs dieselbe an der rechten Stelle erfolgt. Geschieht das z. B. an den Punkten 1 und 2 — wie es thatsächlich der Fall ist — so resultiren aus beiden Kohlenwasserstoffen Benzolsysteme, deren Zusammenhang durch zwei Carbonyle vermittelt wird :



Das Beobachtungsmaterial, welches hier — auf dem Gebiet hochgegliederter Kohlenwasserstoffe — vorliegt, ist leider nur spärlich. Immerhin giebt es vereinzelte Thatsachen, welche mit der vertretenen Ansicht übereinstimmen. So beobachteten Liebermann und Hagen*), dafs Anthrol beim Erhitzen mit Salzsäure und Alkohol (auf 150°) ätherificirt wird, das entsprechende Oxyanthrachinon aber nicht. Die Erklärung entspricht den oben gegebenen. Im Anthrol gehört die Hydroxylgruppe

einem eigenthümlichen Valenzsystem an, welches bewirkt, dafs das mit Sauerstoff verbundene Wasserstoffatom noch leichter wie in den Naphtolen (Phenol, Naphtol, Anthrol bilden in dieser Beziehung eine aufsteigende Reihe) durch Alkyle ersetzbar ist. Im Oxyanthrachinon dagegen

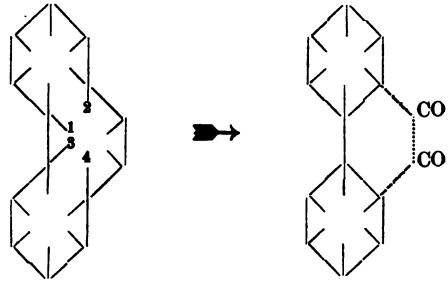


*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 1427.

Digitized by Google

functioniren zwei durch Carbonyle verbundene *Benzol*systeme; die Hydroxylgruppe ist daher Trägerin phenolartiger Eigenschaften (im engeren Sinne). Die beiden Systeme *entstehen* aus dem tricentrischen des Anthracens in Folge der Gleichgewichtsstörung, welche der „mittlere" Valenzencomplex bei der Oxydation erfährt.

Wie das Anthracen verliert auch das Phenanthren bei der Chinonbildung die ihm eigene Structur und Functionen, indem es durch Absättigung der Valenzpaare 1,2 und 3,4 aus einem tricentrischen System zu einem Diphenylabkömmling wird:

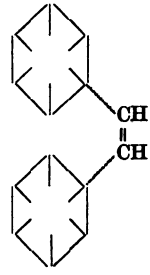


Die Sprengung des „mittleren" Ringes bei der Bildung der Diphensäure oder des Diphenylenketons ist selbstverständlich, denn dieser Ring ist im Phenanthrenchinon gar kein Benzolring — ebensowenig wie der entsprechende im Anthrachinon. Ich möchte bei dieser Gelegenheit die Ansicht aussprechen, dafs überhaupt kein Ringsystem mit centrischen Valenzen, weder Benzol, noch Naphtalin, noch Anthracen, noch Chinolin u. s. f. *als solches* in seinem ringförmigen Zusammenhang unterbrochen werden kann; jeder sogenannten Sprengung geht — wohl als Folge primärer Additionen — eine Umwandlung des centrischen Systems in ein „gemischtes" (oder aliphatisches) voran. Thatsächlich haben auch zu derartigen Sprengungen meist Chinone, Ketochloride u. s. w., also Substanzen gedient, in welchen das centrische System des zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffs als solches nicht mehr vorhanden war.

Auch die kürzlich von A. v. Baeyer aufgeworfene Frage, warum Stilben — im Gegensatz zu Phenanthren — so

Digitized by Google

leicht durch Kaliumpermanganat oxydirt wird, beantwortet sich von unserem Standpunkt aus von selbst. Im Stilben



ist die aliphatische Kohlenstoffgruppe mit doppelter (actueller) Bindung der exponirte Angriffspunkt des Moleküls; im Phenanthren fehlt ein solcher, es besteht nur aus centrischen Systemen und theilt daher die Resistenz derselben.

Seinem Bau nach entspricht daher das Stilben mehr dem Phenanthrenchinon als dem Phenanthren. —

Thatsachen, welche in der Gruppe des Naphtalins und Chinolins gesammelt wurden, haben zu centrischen Formeln *) mehrkerniger Moleculargebilde und damit schliefslich zur centrischen Formel des Benzols geführt.

Also auch von anderer Seite gelangt man zu dem Resultat, welches Adolf v. Baeyer aus seinen ersten Untersuchungen über hydrirte Terephtalsäuren abgeleitet hatte.

*) Ich habe mich schon vor längerer Zeit — bevor ich die Reduction der Naphtalinbasen studirte — andeutungsweise für die centrische Naphtalinformel ausgesprochen, als ich mit Lodter zeigte, dafs das aus Dihydronaphtalin entstehende Dibromid wieder in Naphtalin zurückführbar ist (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 1904, s. a. **30**, 1706). Ich fand, dafs dieser Kreisprocefs nicht ungezwungen mit Formeln *bestimmter* Valenzen vereinbar ist, wagte aber gleichwohl noch nicht, mit Entschiedenheit öffentlich für die centrische Naphtalinformel einzutreten, weil mir das Beobachtungsmaterial damals noch nicht ausreichend erschien. Ich will hier nicht unerwähnt lassen, dafs Dr. Cornelius in Privatgesprächen mir gegenüber schon bei Beginn meiner Untersuchungen über hydrirte Naphtylamine die centrische Formel als die einzig berechtigte bezeichnete.

Digitized by Google

Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Halle a./S.

Die Verbindungen des Benzotrichlorids mit Phenolen;

von *Oscar Doebner.*

Zweite Abhandlung*).

I. Benzotrichlorid und die Naphtole;

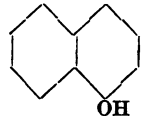
von *Demselben.*

Von den vor einer Reihe von Jahren von mir dargestellten Farbstoffen der Triphenylmethanreihe, welche durch Einwirkung von Benzotrichlorid auf Phenole entstehen — den Benzeïnen — ist bisher nur die nähere Beschreibung des Phenolbenzeïns (Benzaurins) und des Resorcinbenzeïns mitgetheilt worden. Die inzwischen fortgesetzte Untersuchung jener Farbstoffe hat die bereits früher beobachtete Regelmäfsigkeit bestätigt, dafs das Benzotrichlorid sich nur mit denjenigen Phenolen zu Benzeïnen verbindet, bei welchen die in der Parastellung zum Hydroxyl befindlichen Wasserstoffatome noch nicht substituirt sind. Es werden Benzeïne gebildet aus o- und m-Kresol, aus Brenzcatechin und Resorcin, nicht dagegen aus p-Kresol und Hydrochinon. Auch Phloroglucin und Pyrogallol liefern Benzeïne, von denen das letztere eingehender untersucht worden ist, welches wegen seiner Beziehungen zum Galleïn und der Eupittonsäure gröfseres Interesse bietet.

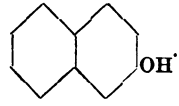
Besonders auffallend zeigt sich jene Regelmäfsigkeit bei der Einwirkung des Benzotrichlorids auf die beiden Naphtole. Ein Blick auf die Structurformeln der Naphtole zeigt, dafs nur beim α-Naphtol

*) Erste Abhandlung : diese Annalen **217**, 223.

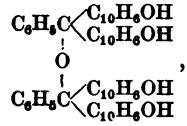
Digitized by Google



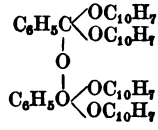
ein Wasserstoffatom in der Parastellung zum Hydroxyl disponibel ist, nicht dagegen beim β-Naphtol



In der That liefert nur α-Naphtol das Anhydrid des α-Naphtolbenzeïns von der Formel :

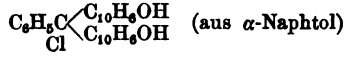


während β-Naphtol ein isomeres Anhydrid des Orthobenzoësäure-β-naphtyläthers von der Formel :

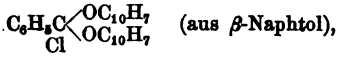


bildet, indem das Benzotrichlorid nur die Wasserstoffatome der Hydroxyle des β-Naphtols eliminirt.

Sehr wahrscheinlich entstehen im ersten Stadium der Reaction die Chloride


(aus α-Naphtol)

und


(aus β-Naphtol),

welche dann im zweiten Stadium durch Behandlung mit Alkalien, Wasser oder Alkohol sich in die Anhydride umwandeln.

Digitized by Google

1) *Benzotrichlorid und α-Naphtol. α-Naphtolbenzeïn.*

Erwärmt man 1 Mol. Benzotrichlorid (60 g) und 2 Mol. α-Naphtol (90 g) in einer Schale unter Umrühren auf dem Wasserbad, so entsteht unter Entwickelung von Chlorwasserstoff eine dunkelgrüne Schmelze, welche jedenfalls das in erster Phase entstehende Chlorid (s. vorher) enthält. Nachdem die Entwickelung des Chlorwasserstoffs beendigt ist, wird die Schmelze mit verdünnter Natronlauge ausgekocht, die tiefgrüne alkalische Lösung wird, nachdem sie erkaltet, von einer amorphen, braunen Substanz durch Filtriren getrennt, sodann durch Salzsäure aus der Lösung das α-Naphtolbenzeïn in braunrothen Flocken ausgefällt, filtrirt und sorgfältig ausgewaschen. Zur weiteren Reinigung wurde es in Alkohol gelöst und durch concentrirte Salzsäure wieder ausgefällt, und diese Operation mehrmals wiederholt. Der Alkohol nimmt amorphe Nebenproducte auf, während das α-Naphtolbenzeïn, in Verbindung mit Chlorwasserstoff als dunkelgrüner, fast schwarzer Niederschlag ausgeschieden wird.

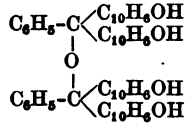
Derselbe wird durch Auskochen mit Wasser von der Salzsäure befreit. Das α-Naphtolbenzeïn wird auf diese Weise in Form eines rothbraunen feinen Pulvers gewonnen. Dasselbe krystallisirt nicht, ist in Wasser unlöslich, in heifsem Wasser schmilzt es, ohne sich zu lösen. In Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig löst es sich mit gelbrother Farbe. — Die Analysen führen zur Formel $C_{54}H_{38}O_5$.

I. 0,3058 g gaben 0,9478 CO_2 und 0,1398 H_2O.
II. 0,3330 g „ 1,0383 „ „ 0,1518 „
III. 0,3151 g „ 0,9790 „ „ 0,1482 „

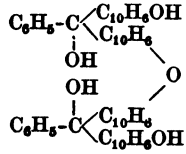
	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	84,59	84,53	85,03	84,77
H	4,96	5,08	5,06	5,23.

Digitized by Google

Ob dem α-Naphtolbenzeïn die bereits angegebene Structurformel :



oder die Formel



zukommt, ist nicht mit Sicherheit erwiesen, doch spricht die Wahrscheinlichkeit für die erstere Formel.

Das α-Naphtolbenzeïn geht sowohl mit Alkalien als mit Mineralsäuren salzartige Verbindungen ein, welche als dunkelgrüne Niederschläge sich abscheiden, wenn man die alkoholische Lösung einerseits mit alkoholischen Lösungen der Alkalien, andererseits mit concentrirten Mineralsäuren versetzt. Diese Salze konnten indefs nicht in reinem Zustand erhalten werden. Ueberhaupt wurde eine eingehendere Untersuchung des α-Naphtolbenzeïns durch die nicht krystallinische Beschaffenheit seiner Umwandelungsproducte verhindert. Versuche zur Darstellung einer Acetyl- und Benzoyl-Verbindung scheiterten. Durch Schmelzen mit Aetzkali wurde nur Benzoësäure und α-Naphtol erhalten. Durch Reduction mit Zink und Eisessig wird es in einen Hydrokörper übergeführt, welcher ein amorphes, farbloses Pulver darstellt und welcher, dem Resultat einer Analyse zu Folge, das zu erwartende Dioxydinaphtylphenylmethan $C_6H_5CH(C_{10}H_6OH)_2$ zu sein scheint.

2) *Benzotrichlorid und β-Naphtol.*

1 Mol. Benzotrichlorid und 2 Mol. β-Naphtol wirken beim Erwärmen im Wasserbade unter Braunfärbung und Entwickelung von Chlorwasserstoff auf einander ein. Das Product ist im Gegensatz zum α-Naphtolbenzeïn indifferent gegen

Digitized by Google

Alkalien und Säuren. Zur Reindarstellung des Productes wird dasselbe mit verdünntem Weingeist ausgekocht, wobei ein nahezu farbloser Körper zurückbleibt. Derselbe krystallisirt aus heifsem Nitrobenzol in schneeweifsen kleinen Nadeln, in den übrigen Lösungsmitteln: Wasser, Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. ist er unlöslich. Erst über 350° schmilzt er und destillirt ohne erhebliche Zersetzung. Selbst durch Schmelzen mit Kalihydrat wird er nicht angegriffen, sondern verdampft dabei unverändert; durch concentrirte Schwefelsäure wird er in Benzoësäure und β-Naphtol zerlegt.

Der Körper besitzt der Analyse zu Folge die Zusammensetzung $C_{54}H_{38}O_5$, ist also isomer dem α-Naphtolbenzeïn.

I. 0,3028 g gaben 0,9409 CO_2 und 0,1304 H_2O.
II. 0,3090 g „ 0,9592 „ „ 0,1300 „
III. 0,2825 g „ 0,8794 „ „ 0,1220 „

	Berechnet für $C_{54}H_{38}O_5$	Gefunden I.	II.	III.
C	84,59	84,74	84,66	84,89
H	4,96	4,78	4,68	4,78.

Die Zusammensetzung und die Eigenschaften des Körpers weisen darauf hin, dafs er als das Anhydrid eines Orthobenzoësäure-β-naphtyläthers:

$$C_6H_5C{=}(OC_{10}H_7)_2$$
$$\diagdown\!\!\diagup O$$
$$C_6H_5C{=}(OC_{10}H_7)_2$$

betrachtet werden mufs.

II. Ueber Pyrogallol-Benzeïn;

von O. Doebner und A. Foerster.

Die Bildung eines in Alkalien mit blauer Farbe löslichen Farbstoffs aus Pyrogallol und Benzotrichlorid ist bereits in der früheren Abhandlung von dem Einen von uns*) erwähnt worden. Pyrogallol und Benzotrichlorid wirken bei 100° nur

*) Diese Annalen **217**, 239.

Digitized by Google

unvollständig auf einander ein, wohl aber bei etwa 160°. Man verfährt zur Darstellung des Farbstoffs in folgender Weise. 2 Mol. Pyrogallol (50 g) werden in einer Porzellanschale allmählich mit 1 Mol. Benzotrichlorid (45 g) versetzt und unter fortwährendem Umrühren allmählich auf etwa 160° erhitzt, bis kein Chlorwasserstoff mehr entweicht. Die durch die Gasentwickelung anfangs stark aufgeblähte Masse schmilzt dann zusammen und nimmt Metallglanz an. Nach dem Erkalten wird die Schmelze mit Wasser ausgekocht, um überschüssiges Pyrogallol zu entfernen und die Umwandelung des zunächst gebildeten Chlorids in das Carbinol zu bewirken. Dabei zerfällt die Masse zu einem feinen, dunkelbraunen Pulver mit grünlichem Reflex. Anfangs wurde versucht, den Farbstoff durch Lösen in Natronlauge zu reinigen, indefs ist diese Methode ungeeignet, weil sich hierbei amorphe Zersetzungsproducte bilden. Der mit Wasser behandelte Farbstoff wird durch wiederholtes Krystallisiren aus heifsem Eisessig rein erhalten. Das Pyrogallolbenzeïn bildet im reinen Zustande dunkelgrüne, cantharidenglänzende, kleine Krystalle, welche unter dem Mikroskop im durchfallenden Licht als hellrothe, durchsichtige Blättchen von charakteristischer, schiffchen-ähnlicher Form erscheinen.

Aus 100 g Pyrogallol wurden etwa 140 g des rohen, 60 g des reinen Farbstoffs gewonnen.

Das Pyrogallolbenzeïn ist nahezu unlöslich in Wasser, Petroleumäther, Benzol, Schwefelkohlenstoff; leichter löslich in Alkohol, Aether und heifsem Chloroform, sowie in einer heifsen Lösung von Natriumacetat mit dunkelrother Farbe. In kaltem Eisessig ist es nahezu unlöslich, bei Siedetemperatur löst es sich in diesem zum Umkrystallisiren besonders geeigneten Lösungsmittel im Verhältnifs von etwa 5 Theilen zu 300 Theilen. In Aetzalkalien, schwieriger in Ammoniak und Alkalicarbonaten löst sich Pyrogallolbenzeïn auf. Die neutrale Lösung besitzt eine blauviolette Färbung, während der geringste Ueberschufs

Digitized by Google

des Alkalis eine prachtvoll *kornblumenblaue* Färbung hervorruft, die lebhaft an die Nuancen der Eupittonsäure und des Galleïns erinnert. Säuren scheiden das Pyrogallolbenzeïn aus der alkalischen Lösung als braunrothen, körnigen Niederschlag wieder aus. Ueberschüssige Mineralsäuren bewirken eine theilweise Zersetzung, denn aus der durch Filtriren von dem Farbstoff getrennten sauren Flüssigkeit scheiden Alkalien in geringer Menge blaue, im Ueberschufs des Alkalis nicht lösliche Flocken ab, welche offenbar ein Zersetzungsproduct darstellen.

Das Pyrogallolbenzeïn ist ziemlich hygroscopisch. Ganz übereinstimmende Resultate lieferten die Analysen des bei 110° getrockneten Körpers.

I. 0,3028 g gaben 0,7694 CO_2 und 0,1086 H_2O.
II. 0,2556 g „ 0,6511 „ „ 0,0926 „
III. 0,2944 g „ 0,7484 „ „ 0,1058 „

Diese Zahlen passen ziemlich gleich gut zu den Formeln $C_{38}H_{26}O_{11}$ und $C_{38}H_{24}O_{11}$.

	Berechnet für		Gefunden		
	$C_{38}H_{26}O_{11}$	$C_{38}H_{24}O_{11}$	I.	II.	III.
C	69,30	69,51	69,30	69,48	69,33
H	3,95	3,66	3,99	4,03	3,99.

Die Analysen des lufttrocknen Farbstoffs zeigen einen Mehrgehalt von 5 Mol. Wasser an.

I. 0,3150 g gaben 0,7048 CO_2 und 0,1306 H_2O.
II. 0,3080 g „ 0,6893 „ „ 0,1312 „

	Berechnet für		Gefunden	
	$C_{38}H_{26}O_{11} + 5H_2O$	$C_{38}H_{24}O_{11} + 5H_2O$	I.	II.
C	60,91	61,12	61,02	61,00
H	4,81	4,56	4,60	4,73.

Die weitere Untersuchung des Pyrogallolbenzeïns hat den Nachweis geliefert, dafs ihm die Formel $C_{38}H_{24}O_{11}$ zukommt.

Aus der neutralen Lösung des Ammoniaksalzes des Pyrogallolbenzeïns werden durch die Lösungen der meisten Metallsalze blauviolette amorphe Niederschläge — Lacke — gefällt, von wechselnder Zusammensetzung.

Digitized by Google

Als Farbstoff scheint das Pyrogallolbenzeïn wenig Werth zu besitzen. Nach gütiger Mittheilung des Herrn Dr. G. Schultz in Berlin färbt dasselbe sowohl ungebeizte als mit Tannin und Brechweinstein gebeizte Baumwolle nur schwach und mifsfarben. Besser wird es von mit Thonerde, Eisenoxyd u. s. w. bedrucktem Kattun aufgenommen, unter Bildung violetter Lacke, welche indefs schon durch Essigsäure Zersetzung erleiden.

Das Pyrogallolbenzeïn nimmt bei Behandlung mit Säureanhydriden oder Säurechloriden 4 Säureradicale auf, und zwar wurden die Acetyl-, Valeryl- und Benzoylverbindung untersucht, welche sämmtlich gut krystallisiren.

Acetylverbindung, $C_{38}H_{20}O_{11}(C_2H_3O)_4$.

Um die Acetylverbindung darzustellen, wird bei 110° getrocknetes Pyrogallolbenzeïn (5 g) mit Essigsäureanhydrid (12 g) und geschmolzenem Natriumacetat (10 g) etwa zwei Stunden am Rückflufskühler im Paraffinbad auf 120° erhitzt, bis die Masse eine ziegelrothe Farbe angenommen hat. Das Product wird pulverisirt, mit kaltem Wasser längere Zeit ausgewaschen und sodann aus heifsem Alkohol krystallisirt. Die Acetylverbindung bildet hellrothe, gut ausgebildete Krystalle vom Schmelzpunkt 208°. In kaltem Alkohol und Aether ist dieselbe ziemlich schwer löslich, in Wasser unlöslich. Natronlauge zerlegt sie in der Wärme rasch unter Blaufärbung.

Die Analysen der bei 110° getrockneten Verbindung entsprechen der Formel $C_{38}H_{20}O_{11}(C_2H_3O)_4$.

I. 0,3015 g gaben 0,7410 CO_2 und 0,1096 H_2O.
II. 0,2743 g „ 0,6735 „ „ 0,1030 „

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	66,99	67,05	66,97
H	3,88	4,04	4,17.

Digitized by Google

Benzoylverbindung, $C_{38}H_{30}O_{11}(C_7H_5O)_4$.

Die Benzoylverbindung wird gewonnen durch etwa ein- bis zweistündiges Erhitzen des bei 110° getrockneten Pyrogallolbenzeïns mit einem geringen Ueberschufs von Benzoylchlorid im Paraffinbad auf 160°. Die ziegelrothe feste Masse wird, um unverändertes Benzoylchlorid zu entfernen, mit Aether ausgezogen, die zurückbleibende Benzoylverbindung mehrmals aus heifsem Alkohol umkrystallisirt. Auch aus Aceton läfst sie sich gut krystallisirt erhalten. Sie scheidet sich in dünnen, rothen Prismen von grünem Flächenglanz aus. In Wasser und Aether ist sie kaum löslich, von heifsem Alkohol wird sie reichlich, von kaltem wenig aufgenommen. Sie schmilzt bei 251° zu einer rothen Flüssigkeit. Den Analysen zu Folge besitzt sie die Zusammensetzung $C_{38}H_{20}O_{11}(C_7H_5O)_4$.

I. 0,3016 g gaben 0,8156 CO_2 und 0,1090 H_2O.
II. 0,3023 g „ 0,8224 „ „ 0,1049 „
III. 0,2630 g „ 0,7102 „ „ 0,1946 „

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	73,88	73,75	74,19	73,65
H	3,73	4,01	3,86	3,99.

Valerylverbindung, $C_{38}H_{18}O_{10}(C_5H_9O)_4$.

Erwärmt man Pyrogallolbenzeïn mit Valerylchlorid auf etwa 160°, so entsteht eine rothe Masse, aus welcher die Valerylverbindung durch Auswaschen mit Aether und Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aceton erhalten wird. Sie bildet wie die Benzoylverbindung rothe, grünlich schimmernde Nadeln vom Schmelzpunkt 227 bis 228°.

I. 0,3327 g gaben 0,8670 CO_2 und 0,1710 H_2O.
II. 0,2599 g „ 0,6791 „ „ 0,1364 „

Es berechnet sich aus diesen Zahlen die Formel

$C_{38}H_{18}O_{10}(C_5H_9O)_4$.

Digitized by Google

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	71,46	71,08	71,25
H	5,54	5,71	5,79.

Die Verbindung ist demnach nicht genau analog der Acetyl- und Benzoylverbindung zusammengesetzt, sondern es hat noch die Abspaltung von 1 Mol. Wasser stattgefunden. Die Formel $C_{38}H_{30}O_{11}(C_5H_9O)_4$ würde erfordern 70,16 pC. C und 5,65 pC. H.

Auch mit *Pikrinsäure* geht Pyrogallolbenzeïn eine Verbindung ein, die sich in rothen kleinen Nadeln ausscheidet, wenn beide Agentien in alkoholischer Lösung vermischt werden und die Lösung mit Wasser verdünnt wird. Eine Analyse deutete darauf hin, dafs 2 Mol. Pikrinsäure mit 1 Mol. Pyrogallolbenzeïn sich verbinden.

Reduction des Pyrogallolbenzeïns. Hydropyrogallolbenzeïn.

Die Reduction des Farbstoffs erfolgt am besten durch Zinkstaub und Eisessig. In einem mit Kohlensäure gefüllten Ballon wird der Farbstoff mit Eisessig und Zinkstaub bis zur eingetretenen Entfärbung erhitzt. Aus der unter Luftabschlufs heifs filtrirten Lösung scheidet sich beim Erkalten ein Gemenge des Hydrokörpers mit Zinkacetat als Krystallmehl ab. Der Hydrokörper wird von letzterem durch Behandeln mit Wasser befreit und wiederholt aus etwa 12procentiger verdünnter Essigsäure umkrystallisirt. Aus concentrirten Lösungen scheidet er sich als röthliches, krystallinisches Pulver, aus verdünnteren Lösungen in langen, seideglänzenden, röthlichen Nadeln aus. Der Luft ausgesetzt, wird derselbe allmählich, rascher beim Erhitzen, roth, indem er sich theilweise zum Farbstoff wieder oxydirt. Auch beim Verweilen in der Flüssigkeit färben sich die anfangs farblosen Nadeln allmählich tief roth.

Die Analyse der lufttrockenen Substanz ergiebt Zahlen, welche der Formel $C_{19}H_{14}O_5 + 3H_2O$ entsprechen.

Digitized by Google

0,1880 g gaben 0,4176 CO_2 und 0,0942 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	60,64	60,58
H	5,32	5,52.

Bei 110° verliert die Substanz 3 Mol. Wasser.

0,2312 g verloren bei 110° 0,0324 H_2O.

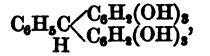
	Berechnet für $3H_2O$	Gefunden
H_2O	14,36	14,01.

Die Analyse der wasserfreien Substanz entspricht der Formel $C_{19}H_{14}O_5$.

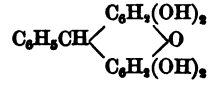
0,1988 g gaben 0,5153 CO_2 und 0,0800 H_2O.

	Berechnet für $C_{19}H_{14}O_5$	Gefunden
C	70,80	71,20
H	4,35	4,47.

Die wasserfreie Substanz ist demnach nicht das normale Hexaoxytriphenylmethan



sondern ein durch Abspaltung eines Moleküls Wasser gebildetes Anhydrid desselben, dem jedenfalls die Formel



zukommt.

Ob die lufttrockene Substanz als eine Verbindung dieses Anhydrids mit 3 Mol. Krystallwasser oder als eine Verbindung des Hexaoxytriphenylmethans mit 2 Mol. Krystallwasser aufzufassen ist, mufs dahingestellt bleiben.

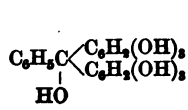
Concentrirte Schwefelsäure löst das Pyrogallolbenzeïn beim Erwärmen auf, indem eine mit violetter Farbe lösliche Sulfosäure entsteht, während ein anderer Theil des Farbstoffs zerstört wird.

Beim Schmelzen des Farbstoffs mit Aetzkali wurde nur Benzoësäure erhalten.

Digitized by Google

Constitution des Pyrogallolbenzeïns.

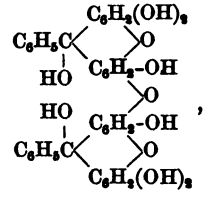
Für die Beurtheilung der Constitution des Pyrogallolbenzeïns bieten, abgesehen von den Analysen des Farbstoffs, diejenigen seiner Acetyl-, Benzoyl- und Valerylverbindung hinreichende Anhaltspunkte. Die Analysen des bei 110° getrockneten Farbstoffs lassen es unentschieden, ob ihm die Formel $C_{38}H_{26}O_{11}$ oder $C_{38}H_{24}O_{11}$ zukommt. Ein Körper von der ersteren Formel würde sich von 2 Mol. des Hexaoxytriphenylcarbinols



durch Austritt von 3 Mol. Wasser ableiten :

$$2\,C_{19}H_{16}O_7 - 3\,H_2O = C_{38}H_{26}O_{11}.$$

Ein derartiger Körper würde indefs mindestens 6 Phenolhydroxylgruppen enthalten :

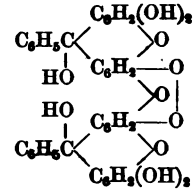


wenn man voraussetzt, dafs an der Wasserabspaltung sich nur die Phenolhydroxyle, nicht die Carbinolhydroxyle betheiligen. Derselbe würde also — da die Carbinolhydroxyle bei dem Triphenylcarbinol und seinen Derivaten der Aufnahme von Säureradicalen erfahrungsmäfsig *) wenig zugänglich sind — 6 Säureradicale aufzunehmen im Stande sein. Die Analysen der Acetyl-, Benzoyl- und Valerylverbindung, welche sämmtlich beständige, gut definirte Substanzen sind, zeigen nun übereinstimmend, dafs das Pyrogallolbenzeïn nur mit 4 Molekülen der Säurechloride Verbindungen eingeht. Diese Thatsache deutet entschieden auf nur 4 Phenolhydroxyle hin und

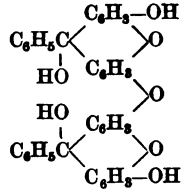
*) Vergl. diese Annalen **217**, 229.

Digitized by Google

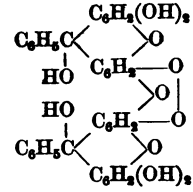
findet nur ihre Erklärung, wenn man annimmt, dafs das Pyrogallolbenzeïn die wasserstoffärmere Formel $C_{38}H_{24}O_{11}$ besitzt und ähnlich dem Cedriret und Galleïn eine Chinongruppe $\begin{matrix}-O\\|\\-O\end{matrix}$ enthält, wie es folgende Structurformel zum Ausdruck bringt:



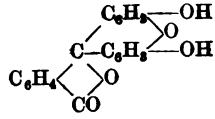
Das Pyrogallolbenzeïn dürfte demnach zum Galleïn in derselben Beziehung stehen, wie das Resorcinbenzeïn zum Fluoresceïn:



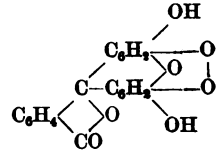
(Resorcinbenzeïn)



(Pyrogallolbenzeïn);



(Fluoresceïn)



(Galleïn).

III. Ueber o-Kresol-Benzeïn;

von Georg Schroeter.

Die Reaction zwischen Benzotrichlorid und o-Kresol verläuft in derselben Weise wie beim Phenol, für die Darstellung des o-Kresol-Benzeïns wurde daher genau nach dem von Doebner*) für die Bereitung des Benzaurins beschriebenen

*) Doebner, diese Annalen **217**, 227.

Digitized by Google

Verfahren operirt. Trockenes o-Kresol (50 g) und Benzotrichlorid (46 g) werden in einer Schale im Wasserbad allmählich erhitzt, indem das Benzotrichlorid tropfenweise zum o-Kresol zugesetzt wird. Nach mehrstündigem Erwärmen ist die Chlorwasserstoffentwickelung beendet, die cantharidengrün glänzende Masse erstarrt beim Erkalten und läfst sich zu einem dunkelrothen Pulver zerreiben. Das Product wird mittelst Wasserdampf vom unveränderten o-Kresol befreit, dann in verdünnter Natronlauge gelöst, der amorphe Rückstand abfiltrirt, aus der Lösung der Farbstoff durch Salzsäure gefällt. Der dunkelrothe, flockige Niederschlag wird wiederholt mit verdünnter Natriumdisulfitlösung bis annähernd zum Sieden des Wassers erhitzt. Der Farbstoff geht hierbei in Lösung, während neben einem gelben harzartigen Körper in gröfserer Menge das krystallinische farblose Reductionsproduct des Farbstoffs (siehe unten) ungelöst bleibt. Nach dem Erkalten wird die Lösung filtrirt und durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure der Farbstoff in Form dunkelrother, metallglänzender Krusten abgeschieden. Durch wiederholte Behandlung mit Natriumdisulfit wird er weiter gereinigt und bildet dann ein dunkelrothes Pulver, leicht löslich in Eisessig, Alkohol, etwas schwerer in Aether, schwer in kaltem Benzol, in heifsem Wasser nur spurenweise löslich. In Alkalien löst er sich mit rothvioletter Farbe, mit etwas mehr bläulicher Nuance als Benzaurin, die Färbung verschwindet sehr bald an der Luft, besonders beim Erwärmen. Der über Schwefelsäure getrocknete Farbstoff zeigt bei 100° keine Gewichtsabnahme und schmilzt bei 220 bis 225°.

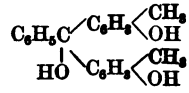
Die Analysen des Farbstoffs entsprechen der Formel $C_{21}H_{20}O_3$.

I. 0,3186 g gaben 0,9127 CO_2 und 0,1961 H_2O.
II. 0,3628 g „ 1,0457 „ „ 0,207 „

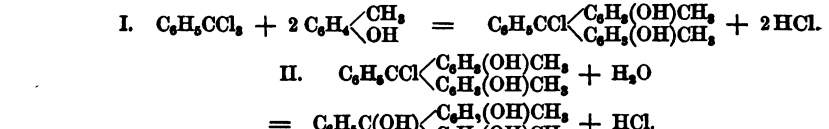
Digitized by Google

	Berechnet für $C_{21}H_{20}O_3$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	78,75	78,12	78,61
H	6,25	6,84	6,34.

Die Zusammensetzung des Farbstoffs ist demnach, derjenigen des Benzaurins*) entsprechend, die eines Dimethyldioxytriphenylcarbinols

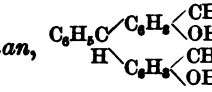


Seine Bildung mufs ebenfalls in zwei Phasen verlaufend betrachtet werden :



Die Versuche, eine Acetylverbindung des Farbstoffs darzustellen, verliefen resultatlos; es ist dies einigermafsen überraschend, da das Benzaurin eine gut krystallisirende Acetylverbindung liefert**).

Reduction des Farbstoffs.

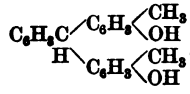
Dioxydimethyltriphenylmethan,  . — Die Reduction des o-Kresolbenzeïns erfolgt am besten durch

*) Diese Annalen **217**, 223. Bemerkung. In verschiedenen Lehrbüchern wird dem Benzaurin irrthümlicherweise noch die Anhydridformel $C_{19}H_{14}O_3$ zugeschrieben, während es die Formel $C_6H_5C{=}(C_6H_4OH)_2$ (OH) besitzt. *Doebner.*

**) Die Darstellung der Acetylverbindung des Benzaurins (Schmelzpunkt 119°) gelingt ohne Schwierigkeit nach dem von mir angegebenen Verfahren, sobald das Benzaurin ganz *rein* ist. Die Reinheit des Benzaurins hängt besonders davon ab, dafs das Benzotrichlorid frei von im Kern chlorirten Producten ist. Das gewöhnliche Benzotrichlorid des Handels ist nicht rein, liefert daher auch kein reines Benzaurin und dann mifslingt nach vielfachen Beobachtungen stets die Darstellung der Acetylverbindung. *Doebner.*

Digitized by Google

Kochen desselben mit einer wässerigen Lösung von schwefliger Säure, bis bei Zusatz von Natronlauge zu einer Probe keine Violettfärbung mehr eintritt. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit wird der Hydrokörper abfiltrirt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Derselbe Körper bleibt in grofser Menge bei der Darstellung des Farbstoffs und seiner nachherigen Behandlung mit Natriumdisulfit zurück, offenbar grofsentheils durch die reducirende Wirkung des Natriumdisulfits auf den Farbstoff entstanden. Der Hydrokörper bildet hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 170 bis 171°, ist wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig. In Natronlauge löst er sich auf und wird durch Säuren aus dieser Lösung gefällt. An der Luft, besonders beim Erwärmen, röthet er sich allmählich, indem er sich theilweise in den Farbstoff umwandelt. Die Analyse bestätigt die Formel



0,2915 g gaben 0,8829 CO_2 und 0,1761 H_2O.

	Berechnet für $C_{21}H_{20}O_2$	Gefunden
C	82,89	82,67
H	6,58	6,72.

Das Dioxydimethyltriphenylmethan giebt eine gut krystallisirende Diacetyl- und Dibenzoylverbindung.

Acetylverbindung, $C_{21}H_{18}O_2(C_2H_3O)_2$.

Zur Darstellung der Acetylverbindung wird der Körper mit überschüssigem Essigsäureanhydrid 1 Stunde lang am Rückflufskühler zum schwachen Sieden erhitzt, das erkaltete Product in wenig Alkohol gelöst und in Wasser gegossen. Die Acetylverbindung scheidet sich als krystallinisches Pulver aus, wird in üblicher Weise mittelst Natriumcarbonat von dem überschüssigen Essigsäureanhydrid befreit und aus verdünntem

Digitized by Google

Alkohol umkrystallisirt. Sie bildet schöne, gelbliche Nadeln, die bei 94° schmelzen, ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig. Alkalien zersetzen die Verbindung, besonders beim Erwärmen, rasch, ebenso concentrirte Säuren.

I. 0,1736 g gaben 0,4918 CO_2 und 0,0910 H_2O.
II. 0,2462 g „ 0,7007 „ „ 0,1273 „

	Berechnet für $C_{21}H_{18}O_2(C_2H_3O)_2$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	77,31	77,24	77,61
H	6,18	5,82	5,72.

Benzoylverbindung, $C_{20}H_{18}O_2(C_7H_5O)_2$.

Die Benzoylverbindung des Körpers wird durch Erwärmen desselben mit einem Ueberschufs von Benzoylchlorid auf etwa 150° erhalten. Die erkaltete Masse wird in wenig Alkohol gelöst und in sehr verdünnte Natronlauge gegossen. Die Verbindung scheidet sich hierbei als voluminöser, weifser Niederschlag ab und wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in weifsen Blättchen vom Schmelzpunkt 91,5° erhalten. Sie ist in Wasser unlöslich, löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig. Von Alkalien wird sie erst in der Wärme angegriffen.

Die Analyse bestätigt die Formel $C_{21}H_{18}O_2(C_7H_5O)_2$.

I. 0,1843 g gaben 0,5559 CO_2 und 0,0860 H_2O.
II. 0,2660 g „ 0,8026 „ „ 0,1237 „

	Berechnet für $C_{35}H_{28}O_4$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	82,03	82,25	82,29
H	5,46	5,18	5,15.

Dibromid, $C_{21}H_{18}O_2Br_2$.

Brom führt das Dioxydimethyltriphenylmethan in ein Dibromid über. Man läfst 2 Mol. Brom, in Eisessig gelöst, zu der abgekühlten eisessigsauren Lösung des Körpers tropfen-

Digitized by Google

weise zufliefsen. Nach Beendigung der Einwirkung krystallisirt aus der erkalteten Lösung die Bromverbindung in langen, derben, gelbrothen Nadeln vom Schmelzpunkt 130° aus. Ueber den Schmelzpunkt erhitzt, zersetzt sie sich. Sie ist unlöslich in Wasser, schwer in Aether löslich, leicht in Alkohol, Eisessig, Benzol. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird sie rein zur Analyse erhalten.

I. 0,2802 g gaben 0,5573 CO_2 und 0,0996 H_2O.

II. 0,2818 g „ 0,2272 Bromsilber, entsprechend 0,09668 Brom.

	Berechnet für $C_{21}H_{18}O_2Br_2$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	54,30	54,24	—
H	3,89	3,92	—
Br	34,63	—	34,30.

Dinitroverbindung, $C_{21}H_{18}O_2(NO_2)_2$.

Die Dinitroverbindung des Dioxydimethyltriphenylmethans entsteht, wenn in die eisessigsaure Lösung des letzteren (1 Mol.) rauchende, abgeblasene Salpetersäure (2 Mol.) unter Abkühlung tropfenweise eingetragen wird. Die anfangs dunkelrothe Lösung nimmt zuletzt eine hellgelbe Färbung an. Beim Verdünnen der Lösung mit Wasser scheidet sich die Nitroverbindung in hellgelben Blättchen aus, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden.

Der Analyse zufolge enthält der Körper zwei Nitrogruppen.

I. 0,2290 g gaben 0,5338 CO_2 und 0,0873 H_2O.

II. 0,1869 g „ 12 cbcm feuchten Stickstoff bei 745 mm Druck und 19°.

	Berechnet für $C_{21}H_{18}O_2(NO_2)_2$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	63,92	63,53	—
H	4,56	4,23	—
N	7,10	—	7,22.

Digitized by Google

Der Dinitrokörper ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Benzol, Alkohol, Eisessig, ziemlich schwer löslich in Aether und besitzt den Schmelzpunkt 127°.

Spaltung des Farbstoffs durch Schmelzen mit Kalihydrat. Dimethyldioxybenzophenon,

$$\begin{matrix}CH_3\\HO\end{matrix}\!\!>\!C_6H_3\text{-}CO\text{-}C_6H_3\!<\!\begin{matrix}CH_3\\OH\end{matrix}.$$

Durch Schmelzen mit Aetzkali wird das Ortho-Kresolbenzeïn in analoger Weise, wie das Benzaurin*) zerlegt, im Sinne der Gleichung :

$$C_6H_5C\!<\!\begin{matrix}C_6H_3\!<\!\begin{matrix}CH_3\\OH\end{matrix}\\|\\C_6H_3\!<\!\begin{matrix}OH\\CH_3\end{matrix}\\HO\end{matrix} \;=\; C_6H_5 + CO\!<\!\begin{matrix}C_6H_3\!<\!\begin{matrix}CH_3\\OH\end{matrix}\\C_6H_3\!<\!\begin{matrix}OH\\CH_3\end{matrix}\end{matrix},$$

indem ein Dimethyldioxybenzophenon entsteht.

Der Farbstoff wird mit der dreifachen Menge Kalihydrat im Silbertiegel zusammengeschmolzen, indem man ihn allmählich in das schmelzende Kalihydrat einträgt, unter beständigem Umrühren und Vermeidung allzu starken Erhitzens. Die Schmelze färbt sich braun, indem brennbare Dämpfe entweichen, die sich durch den Geruch als Benzol zu erkennen geben. Sobald eine herausgenommene Probe sich nicht mehr violett in Wasser löst, ist die Reaction beendet. Die Schmelze wird dann in Wasser gelöst, die Lösung von einer geringen Menge einer schwarzen, harzartigen Materie durch Filtriren getrennt, hierauf mit Salzsäure übersättigt. Der gröfsere Theil des Dimethyldioxybenzophenons scheidet sich aus, der Rest wird mittelst Aether ausgezogen. Die Substanz wird von fremden Beimengungen durch Auswaschen mit Benzol getrennt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Sie bildet farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 138°, ist leicht löslich in

*) Diese Annalen **212**, 231.

Digitized by Google

Alkohol, Aether, Eisessig, schwer in Benzol. Sie ist ziemlich leicht flüchtig schon unterhalb ihres Schmelzpunkts.

Aus der Analyse ergiebt sich die Zusammensetzung $C_{15}H_{14}O_3$.

0,2320 g gaben 0,6651 CO_2 und 0,1161 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	78,51	78,19
H	5,78	5,56.

Das vorliegende o-Dimethyldioxybenzophenon ist bisher nicht bekannt. Es ist homolog mit dem aus Benzaurin, Aurin, Phenolphtaleïn u. s. w. gewonnenen p-Dioxybenzophenon $CO<(C_6H_4OH)_2$ und isomer mit dem von Drewsen*) aus p-Kresolphtaleïn mittelst der Kalischmelze erhaltenen p-Dimethyldioxybenzophenon vom Schmelzpunkt 104 bis 105°.

Im Gegensatz zum o-Kresol liefert p-Kresol mit Benzotrichlorid kein Benzeïn, sondern einen farblosen, ätherartigen Körper. Es ist diese Thatsache um so bemerkenswerther, als p-Kresol mit Phtalsäureanhydrid unter Bildung eines Phtaleïns reagirt.

m-Kresol wirkt hingegen auf Benzotrichlorid wie o-Kresol unter Farbstoffbildung ein.

---

*) Drewsen, diese Annalen **212**, 344.

Digitized by Google

Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium Genf.

(Eingelaufen am 6. Januar 1890.)

1) Ueber Phenylsalicylsäure;

von *C. Arbenz.*

Die Phenylsalicylsäure hat zuerst C. Graebe*) bei seiner Untersuchung über die Euxanthongruppe aus Phenylsalicylat erhalten. P. Griess**) hatte sie gleichzeitig auf einem anderen Weg aufgefunden; er beobachtete ihre Bildung unter den Producten der Einwirkung von Phenol auf o-Diazobenzoësäure. Auf Veranlassung von Herrn Professor Graebe habe ich das weitere Studium der Phenylsalicylsäure unternommen und dessen Methode zur Gewinnung der Säure benutzt. Trotz vieler Versuche ist es mir nicht gelungen, die Ausbeute zu verbessern; es wurden 20 bis 25 pC. des angewandten Salols erhalten. Die Ausbeute war bei geringen Mengen besser als bei gröfseren, wefshalb ich es vorzog, meist nur 10 g Salol auf einmal zu verarbeiten. Ich verfuhr genau nach den Angaben von Graebe. Das Salol wurde in einem Kölbchen mit langem Hals oder einer kurzen aufwärts stehenden Röhre im Oelbad auf 280° erhitzt und die berechnete Menge Natrium (ein Atom Metall für ein Molekül Salol) in kleinen Stücken eingetragen. Die ersten Stücke bewirken eine heftige Reaction, welche bei weiterem Eintragen geringer wird. Nachdem alles Metall zugefügt war, wurde noch so lange erhitzt, dafs die ganze Reactionsdauer etwa eine Stunde betrug, und die Erwärmung so regulirt, dafs die Temperatur langsam bis auf 300 bis 310° stieg. Nach dem Erkalten wurde etwas Alkohol zugegeben und auf dem Wasserbad erwärmt, um das unver-

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 501.

) Daselbst **21, 981.

Digitized by Google

änderte Natrium wegzunehmen, und dann die Masse mit Wasser ausgezogen. Es bleibt eine harzige Substanz zurück, die man absetzen läfst; man filtrirt und fällt mit einer Mineralsäure. Man löst die ausgeschiedene Säure in kohlensaurem Natron oder erwärmt mit Wasser und kohlensaurem Baryt, trennt von ungelöstem Phenol und harzigen Stoffen. Die von Neuem gefällte Säure ist meist anfangs milchig, wird aber nach kurzer Zeit fest. Durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser oder verdünntem Alkohol erhält man sie leicht vom richtigen Schmelzpunkt 113°.

Verhalten der Phenylsalicylsäure. — Von Graebe wurde bereits angegeben, dafs beim *Erhitzen* der Phenylsalicylsäure mit Aetzbaryt reiner Phenyläther entsteht und dafs dieselbe durch *Schwefelsäure* in Xanthon (Diphenylenketonoxyd) verwandelt wird. Letztere Reaction trat auch beim Behandeln der Phenylsalicylsäure mit *Phosphorchlorid* ein. Selbst als die Temperatur nicht über 100° gesteigert wurde, blieb nach dem Abdampfen des Phosphoroxychlorids unter vermindertem Druck nur Xanthon zurück. Bei diesen Versuchen waren gleiche Moleküle Säure und Phosphorchlorid benutzt worden. Läfst man aber die Einwirkung bei 0° vor sich gehen, so bildet sich offenbar das Chlorid, $C_6H_4\langle^{OC_6H_5}_{COCl}$. Es wurde ein Oel erhalten, welches mit Wasser von 0° behufs Entfernung des Phosphoroxychlorids gewaschen wurde; doch konnte es nicht getrocknet werden, da es sich langsam wieder in die Säure zurückverwandelte. Bei höherer Temperatur geht es aber in Xanthon über und entspricht dieser Vorgang vermuthlich folgender Gleichung:

$$C_6H_4\langle^{OC_6H_5}_{COCl} = C_6H_4\langle^{O}_{CO}\rangle C_6H_4 + ClH.$$

Einwirkung von Salzsäure und Jodwasserstoffsäure. — Während die Methylsalicylsäure durch Chlor- und Jodwasserstoffsäure bei 120 bis 130° in Salicylsäure verwandelt wird,

Digitized by Google

ist sich die Phenylsalicylsäure beständiger. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure von 50 pC. auf 120° bleibt sie zum gröfsten Theil unverändert und wird keine Salicylsäure, aber etwas Xanthon gebildet. Beim Steigern der Temperatur bis auf 180° erfolgt die Umwandlung in Xanthon fast vollständig. Concentrirte Salzsäure wirkt in gleicher Weise, aber langsamer.

Beim starken Schmelzen mit *Aetzkali* tritt Phenol auf.

Salze und Aether der Phenylsalicylsäure. — Von Graebe wurde das Silbersalz und von Griess das Baryumsalz beschrieben. Das *Ammoniumsalz* bildet lange, in Wasser leicht lösliche Prismen. In wässeriger Lösung gekocht, tritt theilweises Zerfallen in Säure und Ammoniak ein. Bei 130° wird das Salz flüssig, und höher erhitzt zersetzt es sich. Nach einige Mal wiederholter Destillation bestand das Product aus Phenyläther, der bei 28° schmolz und bei 248 bis 250° überging. Die Analyse zeigte, dafs der Aether ganz rein war.

	Berechnet	Gefunden
C	84,71	84,41
H	5,88	5,92.

$$C_6H_4\begin{cases}OC_6H_5\\CO_2NH_4\end{cases} = (C_6H_5)_2O + CO_2 + NH_3.$$

Das *Kaliumsalz* bildet grofse in Wasser sehr lösliche Rhomboëder.

Das *Calciumsalz* krystallisirt aus heifsem Wasser in Nadeln und entspricht der Formel $(C_6H_5O-C_6H_4-CO_2)_2Ca + 2H_2O$. Es verliert das Krystallwasser erst bei 180° vollständig.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	7,18	7,11
Ca	7,97	8,03.

Das *Baryumsalz* hat, wie schon Griess fand, die Zusammensetzung $(C_6H_5O-C_6H_4-CO_2)_2Ba + H_2O$. Es ist schwierig krystallisirt zu erhalten. In Wasser ist es leichter löslich als das Kalksalz.

Digitized by Google

	Berechnet	Gefunden
H_2O	3,11	3,41
Ba	23,58	23,67.

Der *Methyläther*, $C_6H_5O-C_6H_4-CO_2CH_3$, ist, wie Graebe angab, flüssig und in Alkalien unlöslich. Er destillirt über 360°, hat einen starken Geruch nach Geranium und einen sehr bittern Geschmack.

	Berechnet	Gefunden
C	73,67	73,81
H	5,28	5,48.

Der *Aethyläther*, $C_6H_5O-C_6H_4-CO_2C_2H_5$, ist gleichfalls flüssig und destillirt über 360°.

Der *Phenyläther*, $C_6H_5O-C_6H_4-CO_2C_6H_5$, wurde entsprechend den Angaben von Nencki und Basinky für Salol dargestellt. Aus Alkohol krystallisirt er in feinen Nadeln, die bei 109° schmelzen. Er destillirt ohne Zersetzung. Von Alkalien wird er nur langsam verseift. Er ist in Wasser unlöslich, aber in den organischen Lösungsmitteln reichlich löslich.

	Berechnet	Gefunden
C	78,63	78,79
H	4,83	4,97.

Amid der Phenylsalicylsäure,
$C_6H_5O-C_6H_4-CONH_2$.

Zu einer alkoholischen Lösung des Phenylsalicylsäure-Methyl- oder Aethyläthers wurde ein Ueberschufs von concentrirtem Ammoniak gegeben, aber so viel Alkohol genommen, dafs der Aether in Lösung blieb. Nach vierundzwanzig Stunden wurde mit ammoniakhaltigem Wasser gefällt. Es schieden sich farblose Krystalle aus, welche aus Alkohol krystallisirt bei 131° schmelzende Prismen bilden. Das Amid ist in heifsem Wasser wenig, reichlich in den organischen Lösungsmitteln löslich und destillirt ohne Zersetzung. Es bildet sich auch durch Destillation von phenylsalicylsaurem Ammonium, enthält

Digitized by Google

aber bei dieser Bereitungsweise immer Xanthon. Die Analyse entspricht obiger Formel.

	Berechnet	Gefunden
C	73,24	73,16
H	5,16	5,01
N	6,59	6,39.

Säuren und Alkalien greifen es in der Kälte nicht an, zerlegen es aber beim Erwärmen in Phenylsalicylsäure und Ammoniak.

Durch Phosphorsäureanhydrid wird das Amid nicht in das entsprechende Imid, sondern unter Ammoniakabspaltung in Xanthon verwandelt.

$$C_6H_4\begin{matrix}OC_6H_5\\CONH_2\end{matrix} = C_6H_4\begin{matrix}O\\CO\end{matrix}C_6H_4 + NH_3.$$

Ein grofser Theil der Substanz verkohlte aber bei diesen Versuchen. Ebenso bewirkt Salzsäuregas bei 200 bis 220° die Bildung von Xanthon. Versuche, durch Brom das Amid entsprechend der Methode von Hofmann in ein Amin zu verwandeln, lieferten ein Product, aus dem sich kein krystallisirbarer Körper isoliren liefs.

Anilid der Phenylsalicylsäure,

$C_6H_5O\text{-}C_6H_4\text{-}CONH\,.\,C_6H_5$.

Dieses Anilid wurde am besten erhalten durch Erwärmen gleicher Moleküle von Phenylsalicylsäure und Anilin bis auf 110°; dann wurde tropfenweise $^1/_3$ Mol. PCl_3 zugefügt und darauf bis auf 130° erhitzt. Nachdem die Salzsäureentwickelung aufgehört hatte, wurde in Wasser gegossen und das ausgeschiedene Product, welches flüssig blieb, zuerst mit verdünnter Salzsäure und dann mit einer Lösung von Natriumcarbonat gewaschen. Aus Alkohol krystallisirt es in langen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 97° liegt.

	Berechnet	Gefunden
N	4,84	4,89.

Digitized by Google

Das Anilid ist unlöslich in Ligroïn, wenig löslich in Wasser und sehr reichlich in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Es destillirt ohne Zersetzung und wird von Alkalien nur sehr langsam zersetzt.

Phenylsalicylsäurenitranilid,

$C_6H_5O\text{-}C_6H_4\text{-}CONH(C_6H_4NO_2)$.

1) Das *o-Nitranilid* wurde genau wie das Anilid dargestellt. Es bildet feine gelbe Nadeln, schmilzt bei 121°, ist in Wasser und Ligroïn unlöslich, löst sich aber leicht in den anderen organischen Lösungsmitteln.

	Berechnet	Gefunden
N	8,38	8,53.

Durch Reduction liefert es wie das entsprechende Salicylsäurederivat eine Anhydrobase. Man erhält bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure eine harzige, in Wasser unlösliche Zinnverbindung, die leicht unverändertes Nitranilid einschliefst und die man daher während der Reduction wiederholt zerdrücken mufs. In Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt erhält man sie in Form gelber Flocken. Zur Darstellung der freien Base wurde das Zinnsalz in Alkohol gelöst, mit Schwefelwasserstoff versetzt und das Chlorhydrat nach dem Abdampfen des Alkohols durch Natronhydrat zerlegt. Aus ätherischer Lösung durch Ligroïn gefällt bildet es farblose Nadeln. Die freie Base schmilzt bei 147°. Die ätherische Lösung, mit Chlorwasserstoffgas gefällt, liefert ein in Wasser und Alkohol schwer lösliches Chlorhydrat, dessen Zusammensetzung der Formel

$$C_6H_5O\text{-}C_6H_4\text{-}\underset{\underset{N}{\diagdown\!\!\diagdown}}{C}\text{-}NH\,.\,C_6H_4,\ HCl,$$

ziemlich gut entspricht.

	Berechnet	Gefunden
Cl	11,04	11,94
N	8,68	8,68.

Digitized by Google

Dinitrophenylsalicylsäure.

Diese Säure wurde in der Absicht dargestellt, sie in ein Dinitroxanthon und dieses dann in ein Dioxyxanthon zu verwandeln.

Die Phenylsalicylsäure wurde in 5 Gewichtstheile concentrirte Salpetersäure (1,5 bis 1,51 spec. Gewicht), welche bis auf 0° abgekühlt war, eintragen. Nach halbstündigem Stehen wurde die saure Lösung in Wasser gegossen. Es scheidet sich ein harziger Körper aus, der neben der Dinitrophenylsalicylsäure auch Nitrosalicylsäure und Nitrophenole enthält. Die Reinigung gelang am besten durch Erwärmen des Nitrirungsproducts mit Wasser und kohlensaurem Baryt. Das in kaltem Wasser wenig lösliche Baryumsalz der ersteren Säure krystallisirt beim Erkalten. Die Menge der aus diesem Salz erhaltenen Dinitrophenylsalicylsäure beträgt etwa 60 pC. der angewandten Säure. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 153°. Enthält sie Nitrosalicylsäure begemengt, so wird sie erst bei höherer Temperatur vollständig flüssig. Sie läfst sich am besten aus Benzol krystallisiren und bildet fast farblose Nadeln. In Alkohol, Essigsäure und Chloroform ist sie reichlich, wenig in Aether und Benzol löslich. Die Analyse entspricht der Formel $C_{13}H_8O_3(NO_2)_2$.

	Berechnet	Gefunden
C	51,42	51,37
H	2,64	2,69
N	9,23	9,15.

Dieselbe wird durch die Zusammensetzung der Salze bestätigt.

Das *Baryumsalz*, $[C_{13}H_7O_3(NO_2)_2]_2Ba + 4H_2O$, bildet gelbe Blättchen, die in kaltem Wasser sehr wenig, reichlicher in heifsem löslich sind. 100 Th. Wasser lösen bei 17° 0,267 Th. Baryumsalz. In absolutem Alkohol ist das Salz löslich. Bei 120° erhitzt geht das Krystallwasser fort und bei höherer Temperatur tritt Zersetzung ein.

Digitized by Google

	Berechnet	Gefunden
H_2O	8,83	8,77
Ba	16,81	16,60.

Das *Calciumsalz,* $[C_{13}H_7O_3(NO_2)_2]_2Ca + 4H_2O$, krystallisirt in Blättchen und unterscheidet sich von dem Baryumsalz durch die gröfsere Löslichkeit in Wasser.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	10,03	9,88
Ca	5,55	5,48.

Das *Silbersalz,* $C_{13}H_7O_3(NO_2)_2Ag$, bildet gefällt weifse Flocken, welche in heifsem Wasser löslich sind, aus dem es in feinen Nadeln krystallisirt. Es ist sehr explosiv.

	Berechnet	Gefunden
Ag	26,26	26,35.

Der *Methyläther,* $C_{13}H_7O_3(NO_2)_2CH_3$, wurde aus Säure, Methylalkohol und Chlorwasserstoff erhalten. Er ist in Alkohol und Aether leicht; in Ligroïn und Schwefelkohlenstoff unlöslich und bildet Prismen, welche bei 126° schmelzen.

	Berechnet	Gefunden
N	8,81	8,69.

Der *Aethyläther,* $C_{13}H_7O_3(NO_2)_2C_2H_5$, krystallisirt gleichfalls in Prismen und schmilzt bei 76°.

	Berechnet	Gefunden
N	8,44	8,56.

Das *Amid,* $C_{13}H_7O_2(NO_2)_2NH_4$, wurde wie das Phenylsalicylsäureamid dargestellt. Prismen die bei 166° schmelzen.

	Berechnet	Gefunden
C	51,48	51,39
H	2,97	3,10
N	13,86	13,54.

Constitution der Dinitrophenylsalicylsäure. — Um die Frage zu entscheiden, ob die beiden Nitrogruppen in einen oder in beide Benzolreste eingetreten sind, wurden verschiedene Versuche gemacht, die Säure so zu spalten, dafs einerseits Salicylsäure oder eine Nitrosalicylsäure, anderseits Phenol oder

Digitized by Google

ein Nitroderivat desselben entsteht. Beim Erhitzen mit Salzsäure, Bromwasserstoff oder verdünnter Schwefelsäure bis auf 220 bis 240° trat keine Veränderung ein. Erhitzen mit Ammoniak, welches in der Dinitromethylsalicylsäure den Austausch der Methoxylgruppe bewirkt, war ohne Wirkung, ebenso die Versuche durch Alkali zu verseifen. Ein Zerlegen, aber zugleich ein weiteres Nitriren wird durch rauchende Salpetersäure bewirkt, wenn man mit einem Ueberschufs der letzteren die Dinitrophenylsalicylsäure während einer halben Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Der durch Zusatz von Wasser ausgeschiedene Körper wurde mit Barytlösung erwärmt. Es blieb das Barytsalz einer Nitrosalicylsäure ungelöst, während Baryumdinitrophenylat in Lösung ging.

Die in Freiheit gesetzte Nitrosalicylsäure bildet lange gelbe Blättchen, welche bei 228° schmelzen. Die Zusammensetzung zeigt, dafs sich eine Mononitrosäure gebildet hat.

	Berechnet	Gefunden
C	45,91	46,17
H	2,73	3,07
N	7,65	7,58.

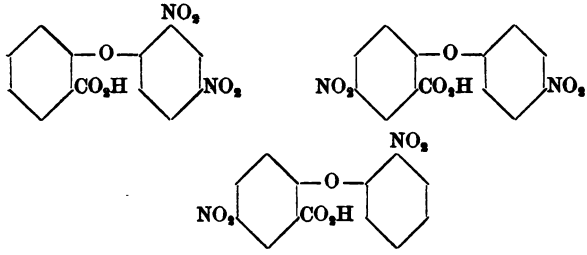
Sie stimmt in Bezug auf ihre Eigenschaften mit der Säure $CO_2H : OH : NO_2 = 1 : 2 : 5$ überein.

Das gebildete Dinitrophenol krystallisirt in hellgelben Tafeln und schmilzt bei 114°. Das Baryumsalz entspricht dem schönen von Hübner und Schneider beschriebenen, mit 5 Mol. H_2O krystallisirenden Salz des gewöhnlichen Dinitrophenols, $OH : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4$.

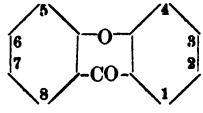
	Berechnet für $[C_6H_3(NO_2)_2O]_2Ba + 5H_2O$	Gefunden
H_2O	15,17	15,47
Ba	23,11	22,27.

Die Thatsache, dafs Dinitrophenylsalicylsäure durch Salpetersäure in 1-2-5-Nitrosalicylsäure und 1-2-4-Dinitrophenol verwandelt wird, beweist, dafs sie einer der drei folgenden Formeln entsprechend zusammengesetzt ist.

Digitized by Google



Bisher ist es aber nicht möglich, zwischen denselben zu entscheiden. Die Frage nach der Constitution der Dinitrophenylsalicylsäure ist aber deshalb wichtig, weil sie mit derjenigen nach der Stellung der als β-Derivate bezeichneten Disubstitutionsproducte des Xanthons zusammenhängt. Wie schon Graebe in seiner Arbeit über die Euxanthongruppe anführte, müssen in der Dinitrophenylsalicylsäure, da sie in das β-Dinitroxanthon übergeht, die beiden Nitrogruppen eine der drei Stellungen 2-4, 2-5 und 2-7 einnehmen, wie sich leicht aus obigen Formeln und folgendem Schema herleitet.



Dinitroxanthon aus Dinitrophenylsalicylsäure.

Der eben besprochene Uebergang der Säure in das Xanthonderivat erfolgt weniger leicht wie bei der Phenylsalicylsäure, welche schon in der Kälte durch Schwefelsäure in Xanthon übergeht. Nach vier Tagen war die mit concentrirter Schwefelsäure übergossene Dinitrophenylsalicylsäure noch unverändert; auch beim Erhitzen auf dem Wasserbad erfolgte keine vollständige Condensation. Erwärmt man aber auf 150°, so wird die Dinitrophenylsalicylsäure in Dinitroxanthon verwandelt, von dem jedoch ein Theil in eine in Wasser lösliche Sulfosäure übergeht. Steigert man die Temperatur bis 180°, so tritt nur letztere auf. Das mit Wasser gefällte Dinitro-

Digitized by Google

xanthon wurde zur Entfernung unveränderter Säure mit kohlensaurem Natron behandelt und dann aus Benzol krystallisirt. Es wurden bei 259° schmelzende Blättchen erhalten, welche vollkommen dem β-Dinitroxanthon entsprechen. Ein Theil desselben wurde reducirt und die gebildete Base mit Salzsäure auf 260 bis 280° erhitzt. Das in Alkalien lösiche Product entsprach gleichfalls dem β-Isoeuxanthon.

Tribromphenylsalicylsäure und Tribromxanthon.

Phenylsalicylsäure wurde mit einem Ueberschufs von Brom und mit Wasser drei Stunden lang auf 150° erhitzt. Die erhaltene Masse wurde mit Wasser gewaschen, im Mörser zerdrückt und das nicht in Reaction getretene Brom verdampfen gelassen. Zur Reinigung wurde die Säure in Natriumcarbonat gelöst, aus sehr verdünnter Flüssigkeit gefällt, dann mit sehr verdünntem Alkohol, welcher ein Harz auszieht, digerirt und aus Eisessig krystallisirt. Die Säure besteht aus farblosen Nadeln, schmilzt bei 176°, ist in kaltem Wasser nicht, wenig in heifsem und leicht in Alkohol und Aether löslich. Die Brombestimmung zeigt, dafs drei Atome Brom eingetreten sind.

	Berechnet für $C_{13}H_7Br_3O_3$	Gefunden
Br	53,11	52,97.

Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 220° trat weder Spaltung noch Umwandlung in ein Xanthonderivat ein.

Das *Silbersalz*, $C_{13}H_6Br_3O_3Ag$, wurde in Form weifser Flocken erhalten, welche in Wasser unlöslich sind.

	Berechnet	Gefunden
Ag	19,34	19,02.

Der *Aethyläther* aus Säure, Alkohol und Chlorwasserstoff erhalten, scheidet sich aus Alkohol in Form von Tröpfchen aus, die sich nach und nach in Prismen verwandeln und bei 67° schmelzen.

Digitized by Google

	Berechnet für $C_{13}H_6Br_3O_3 \cdot C_2H_5$	Gefunden
Br	50,08	50,31.

Concentrirte Schwefelsäure wirkt in der Kälte nicht auf die Tribromphenylsalicylsäure, langsam bei 100° und rasch bei 150°. Man erhält ein in Alkalien unlösliches Product, welches man am besten aus Benzol, in dem es gut löslich ist, umkrystallisirt. Die so erhaltene Verbindung darf wohl bestimmt als ein *Tribromxanthon* angesehen werden. Sie krystallisirt und sublimirt in Nadeln. In Alkohol und Aether ist sie wenig, reichlich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff löslich. Mit Phenylhydrazin verbindet es sich nicht.

	Berechnet für $C_{13}H_5Br_3O_2$	Gefunden
Br	55,42	55,91.

Ich hatte noch versucht die Graebe'sche Methode der Phenylsalicylsäuregewinnung zu verallgemeinern. Versuche, aus den Salicylsäureäthern des α- und β-Naphtols die Naphtylsalicylsäuren zu erhalten, hatten nicht das gewünschte Resultat ergeben. Es hatte sich wesentlich neben Phenol α- oder β-Naphtol gebildet. Auch das oxybenzoësaure und das paraoxybenzoësaure Phenyl konnte ich nicht durch Erhitzen mit Natrium in die entsprechenden Phenyloxybenzoësäuren verwandeln.

---

2) Ueber α- und β-Phenonaphtoxanthon und über Methylxanthon;

von *E. Phomina.*

Die in obigem Titel erwähnten, der Euxanthongruppe zugehörigen Verbindungen sind zuerst von Graebe und Feer*) dargestellt worden. Im Anschlufs an die Arbeit

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 2607.

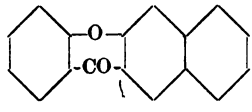
Digitized by Google

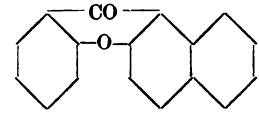
dieser Chemiker habe ich es unternommen zu untersuchen, ob dieselbe das für Xanthon charakteristische Verhalten zeigen, sich nicht mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin zu verbinden, aber durch Wasseraufnahme in Oxyketone überzugehen, welche Acetoxime und Hydrazone liefern. Die Bezeichnungen α und β in Betreff der Phenonaphtoxanthone beziehen sich auf die Stellung des Hydroxyls der angewandten Naphtole.

β-Phenonaphtoxanthon,

$$C_6H_4\langle\begin{matrix}O\\CO\end{matrix}\rangle C_{10}H_6.$$

Diese Verbindung wurde aus salicylsaurem β-Naphtyl genau so dargestellt wie das Xanthon aus Salol und wurden aus 2 Molekülen des Aethers die einem Molekül Phenonaphtoxanthon entsprechende Menge erhalten. Versuche zu entscheiden, welche von den beiden Formeln, die wohl ausschliefslich in Betracht zu ziehen sind,





die richtige ist, haben bisher das gewünschte Resultat nicht geliefert. Durch Oxydation hätte sich vielleicht durch Zerstören des Benzols eine Oxynaphtoësäure oder durch Ueberführen des Naphtalins in die entsprechende Phtalsäure eine Säure erhalten lassen, die ein Urtheil darüber ermöglicht, welche Stellung das Carbonyl im β-Phenonaphtoxanthon einnimmt. Es wurden sowohl Oxydationsversuche mit diesem Xanthon wie mit dem aus demselben entstehenden Dioxyphenylnaphtylketon angestellt. Aus letzterem wurde in der That eine neue Säure erhalten, aber in so geringer Menge, dafs eine genauere Untersuchung unmöglich war. Als Hauptproduct hatte sich wesentlich β-Naphtol gebildet.

Digitized by Google

Bei der Reduction des β-Phenonaphtoxanthons mittelst glühenden Zinkstaubs erfolgt der Uebergang in Phenylennaphtylenmethanoxyd,

$$CH_2\langle\begin{matrix}C_6H_4\\C_{10}H_6\end{matrix}\rangle O,$$

weniger glatt als die entsprechende Reaction beim Xanthon. Erhitzt man nicht hoch genug, so bleibt viel unverändert, erhitzt man stark, so bildet sich gleichzeitig viel Naphtalin, wodurch die Reinigung erschwert wird. Doch gelang es, obiges Oxyd durch Destillation und nachherige Krystallisation aus Alkohol ziemlich rein zu erhalten.

Das *β-Phenylennaphtylenmethanoxyd* bildet hellgelbe Blättchen, welche gegen 80° schmelzen und sich in Alkohol leicht lösen. Fällt man es aus alkoholischer Lösung mit Wasser, so scheidet es sich zuerst ölig aus und wird dann erst nach und nach fest. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{17}H_{12}O$.

	Berechnet	Gefunden
C	87,93	88,09
H	5,17	5,18.

Bei der Einwirkung von Jodwasserstoff und Phosphor auf Phenonaphtoxanthon, welche schon bei 150° erfolgt, machte sich insofern der Charakter des Naphtalins geltend, als wasserstoffreichere Körper, wahrscheinlich Additionsproducte entstehen; gleichzeitig treten auch Naphtalinhydrüre auf, welche gegen 200° destillirten, während die anderen Producte über 360° übergingen.

Die gegen 200° übergegangene Flüssigkeit gab bei der Analyse 87,2 pC. C und 11,1 pC. Wasserstoff, was dafür spricht, dafs sie wesentlich aus Naphtalinhexahydrür bestand. Das hochsiedende Product, welches nicht gut zum Krystallisiren zu bringen war, lieferte 83,6 pC. C und 8,99 pC. H und ist daher wohl ein Gemenge eines Wasserstoffadditionsproducts mit unverändertem Phenonaphtoxanthon.

Digitized by Google

Das Verhalten des Phenonaphtoxanthons gegen *Kalihydrat* lieferte ein glattes Resultat und bestätigt vollkommen den Xanthocharakter. Es bildet sich das Dioxyphenylnaphtylketon. *Hydroxylamin* und Phenylhydrazin verbinden sich nicht mit Phenonaphtoxanthon.

o-β-Dioxyphenylnaphtylketon,

$$CO\begin{cases} C_6H_4 . OH & (o) \\ C_{10}H_6 . OH & (\beta) \end{cases}.$$

Die Verbindung läfst sich sowohl durch Erhitzen des Phenonaphtoxanthons mit alkoholischem Kali im Rohr auf 200°, wie durch Schmelzen desselben mit Kalihydrat erhalten. In beiden Fällen ist die Ausbeute theoretisch, doch ist letztere Methode bequemer. Phenonaphtoxanthon wurde mit 5 Th. KOH geschmolzen, bis alles umgewandelt war, und die rothgefärbte Masse anfing sich etwas aufzublähen. Man fügt Wasser hinzu, fällt durch eine Säure und zwar am besten, nachdem man zuerst durch Salzsäure das meiste Alkali neutralisirt hat, durch Kohlensäure.

Das Dioxyphenylnaphtylketon krystallisirt gut aus Alkohol; die Krystalle haben eine weifse Farbe mit einem schwach gelblichen Stich und schmelzen bei 168 bis 169°. In Alkalien sind sie löslich; erwärmt man diese Lösungen längere Zeit auf dem Wasserbad, so wird etwas Phenonaphtoxanthon zurückgebildet.

	Berechnet	Gefunden
C	77,27	77,55
H	4,55	4,69.

Das *Kaliumsalz,* $C_{17}H_{10}O . (OK)_2$, wurde bei der Darstellung mit alkoholischem Kali (2 Th. KOH und 2 Th. Alkohol auf 1 Th. Phenonaphtoxanthon) in Form schön gelber Nadeln erhalten und vom überschüssigem Kalihydrat durch Waschen mit Wasser befreit. Es läfst sich ohne sich zu verändern aufbewahren.

Digitized by Google

	Berechnet	Gefunden
K	22,98	23,30.

Der *Methyläther*, $C_{17}H_{10}O(OCH_3)_2$, wurde durch Erhitzen des Kaliumsalzes mit Jodmethyl auf 140 bis 150° dargestellt. Aus Alkohol krystallisirt er in farblosen Blättchen von aromatischem Geruch. Dieselben schmelzen bei 66 bis 68°.

	Berechnet	Gefunden
C	78,08	78,00
H	5,48	5,49.

Der *Aethyläther* schmilzt bei 138 bis 141° und entspricht die Zusammensetzung der Formel $C_{17}H_{10}O(OC_2H_5)_2$.

	Berechnet	Gefunden
C	78,75	78,90
H	6,25	6,30.

Aus der Mutterlauge des Aethers wurden in Alkali gleichfalls unlösliche Krystalle erhalten, welche bei 115 bis 121° schmolzen und bei der Analyse 79,37 pC. C und 5,41 pC. H lieferten. Vermuthlich ist hier durch Wasseraustritt aus 2 Mol. des Monoäthyläthers eine Verbindung :

$$\begin{matrix} C_{17}H_{10}O-OC_2H_5 \\ \diagdown\!\!\diagup O \\ C_{17}H_{10}O-OC_2H_5 \end{matrix}$$

entstanden. Derselbe verlangt 80,5 pC. C und 5,3 pC. H.

Das *Acetylderivat*, $C_{17}H_{10}O(OCOCH_3)_2$, habe ich durch Erwärmen des Kaliumsalzes mit Chloracetyl dargestellt. Aus Alkohol krystallisirt, wurden farblose Blättchen erhalten, welche bei 107 bis 108° schmelzen. Es wird durch Alkalien leicht verseift.

	Berechnet	Gefunden
C	72,41	72,13
H	4,59	4,64.

Das *Acetoxim* bildet sich nicht beim Erwärmen von salzsaurem Hydroxylamin mit dem Dioxyketon; es entsteht aber, wenn man an Stelle des letzteren das Kaliumsalz anwendet oder soviel Natriumcarbonat zufügt, als der Salzsäure des Hydroxylaminchlorhydrats entspricht, und während 3 bis 4

Digitized by Google

Stunden in alkoholischer Lösung erwärmt. Der Alkohol wurde verjagt, mit Salzsäure sauer gemacht und mit Aether ausgezogen. Aus Alkohol oder Benzol krystallisirt wurden etwas bräunlich gefärbte Krystalle erhalten, welche bei 187 bis 188° schmelzen.

	Berechnet für $OHN=C\langle^{C_6H_4 . OH}_{C_{10}H_6 . OH}$	Gefunden
N	5,0	4,8.

Das *Phenylhydrazon* bildet sich beim Erhitzen des Dioxyphenylnaphtylketons mit überschüssigem Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung während 8 bis 10 Stunden auf 150 bis 170°. Nach dem Verdampfen des Alkohols wurde das überschüssige Phenylhydrazin mit Salzsäure entfernt und das Hydrazon aus Benzol krystallisirt. Die vollkommen durchsichtigen Krystalle werden beim Trocknen weifs und undurchsichtig.

	Berechnet für $C_6H_5 . NH-N=C\langle^{C_6H_4 . OH}_{C_{10}H_6 . OH}$	Gefunden
N	7,9	8,2.

α-Phenonaphtoxanthon,

$$C_6H_4\langle^{O}_{CO}\rangle C_{10}H_6.$$

Darstellung und Eigenschaften entsprechen den Angaben von Graebe und Feer. Die Reductionsversuche haben ähnliche Resultate geliefert wie bei der entsprechenden β-Verbindung. Beim Erhitzen mit Zinkstaub wurde viel Naphtalin und ein bei 174 bis 175° schmelzender Körper erhalten, der der Analyse nach wesentlich aus $C_6H_4\langle^{CH_2}_{O}\rangle C_{10}H_6$ zu bestehen scheint, dem aber noch etwas Kohlenwasserstoff beigemengt war. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor auf 170° wurde neben dem hochdestillirenden und noch Sauerstoff enthaltenden Körper in reichlicherer Menge wie bei dem β-

Digitized by Google

Derivat Naphtalinhydrüre und zwar wesentlich Naphtalintetrahydrür gefunden (C = 88,5 und H = 9,0 pC.), der Formel $C_{12}H_{12}$ entspricht C = 90,91 und H = 9,09. Beim Behandeln mit Kalihydrat wird α-Phenonaphtoxanthon in ein Dioxyketon verwandelt, welches sich mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin verbindet. Die Darstellung dieser Körper entspricht genau obigen Angaben für das o-β-Dioxyphenylnaphtylketon, so dafs ich sie im Folgenden nicht anzuführen brauche.

o-α-Dioxyphenylnaphtylketon,

$$CO\begin{cases} C_6H_4 \cdot OH\ (o) \\ C_{10}H_6 \cdot OH\ (\beta) \end{cases}.$$

Diese Verbindung ist in den organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich, krystallisirt schwierig aus Alkohol, ist gelblich gefärbt und schmilzt bei 103 bis 106°.

	Berechnet	Gefunden
C	77,27	77,39
H	4,54	4,39.

Die Kalium- und Natriumsalze wurden aus alkoholischer Lösung in Form gelber syrupöser Körper, welche nicht krystallisirten, erhalten. Beim Trocknen werden sie an der Luft rasch schwarz. Erwärmt man ihre wässerige Lösung auf dem Wasserbad, so wird reichlicher wie bei dem entsprechenden β-Derivat das Phenonaphtoxanthon zurückgebildet.

Der *Methyläther,* $C_{17}H_{10}O(OH_3)_2$, ist in Alkohol und Benzol sehr leicht löslich, bildet ein gelbliches krystallinisches Pulver und schmilzt bei 64 bis 66°.

	Berechnet	Gefunden
C	78,08	78,14
H	5,48	5,48.

Das *Acetylderivat,* $C_{17}H_{10}O(OCH_3CO)_2$, krystallisirt aus Alkohol in gelblichen Blättchen, schmilzt bei 135 bis 137° und wird durch Alkalien leicht verseift.

	Berechnet	Gefunden
C	72,41	72,50
H	4,59	4,26.

Digitized by Google

Das *Acetoxim* bildet aus Alkohol oder Benzol krystallisirt ein gelblich gefärbtes Pulver und schmilzt bei 195 bis 196°.

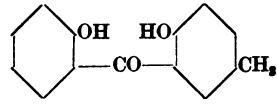
	Berechnet für $HO.N=C\langle^{C_6H_4.OH}_{C_{10}H_6.OH}$	Gefunden
N	5,0	5,3.

Phenylhydrazon. — Das α-Dioxyphenynaphtylketon verbindet sich unter denselben Umständen wie die β-Verbindung mit Phenylhydrazin; man erhält einen stickstoffhaltigen Körper, der aber schwierig zu krystallisiren war.

2-Methylxanthon *),

$$C_6H_4\langle^{O}_{CO}\rangle C_6H_3.CH_3.$$

Die Untersuchung der aus dem 2-Methylxanthon entstehenden Verbindungen wurde dadurch erschwert, dafs dieselben alle in öligem Zustand erhalten wurden. Ich habe defshalb nur allgemein festgestellt, dafs dasselbe sich gegen Kalihydrat wie das Xanthon verhält. Zur Ueberführung in das Dioxymethylbenzophenon, dem der Entstehung nach folgende Formel



zukommt, wurde das Methylxanthon mit 1 Theil KOH und 2 Theilen Alkohol während 4 Stunden auf 180° erwärmt. Der

---

*) Bei der Analyse des durch Destillation von salicylsaurem β-Kresyl erhaltenen Methylxanthons hatte ich folgende Zahlen gefunden, die ich hier anführe, da ich sie noch nicht mitgetheilt hatte.

	Berechnet für $CO\langle^{C_6H_4}_{C_6H_3(CH_3)}\rangle O$	Gefunden
C	79,25	79,58
H	4,71	4,70.

Graebe.

Digitized by Google

mit Säuren gefällte Körper blieb ölig und besitzt einen unangenehmen Geruch. Der Aethyläther wie der Acetyläther wurden gleichfalls nur flüssig erhalten. Ebenso erhielt ich ein öliges Phenylhydrazon.

---

3) Ueber einige Diphenylderivate;

von *Joseph Kaiser.*

Folgende Untersuchung über Derivate des Diphenyls wurde in der Absicht unternommen das Phenylanthrachinon darzustellen. Durch Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Diphenyl erhielt ich nach der Methode von Friedel und Crafts die Diphenylphtaloylsäure $HOCO.C_6H_4.CO.C_6H_4.C_6H_5$, doch gelang es mir bisher nicht dieselbe in Phenylanthrachinon überzuführen. Ich werde in der folgenden Arbeit die Diphenylphtaloylsäure beschreiben. Ferner habe ich die o- und p-Diphenylcarbonsäure nach der Methode von Sandmeyer dargestellt und endlich noch das Paraoxydiphenyl aus p-Amidodiphenyl untersucht und mit demjenigen aus der Diphenylsulfonsäure, welche p-Diphenylcarbonsäure liefert, verglichen, weil den bisher vorliegenden Angaben nach die aus diesen beiden Körpern erhaltenen Oxydiphenyle nicht identisch sind (vergl. Handbuch von Beilstein II, 572). Es hat sich nun, wie zu erwarten war, ergeben, dafs p-Amidodiphenyl und die einzige bekannte Diphenylsulfonsäure dasselbe Oxydiphenyl liefern.

Diphenylphtaloylsäure,

$$C_6H_4\begin{cases}CO.C_6H_4.C_6H_5\\CO_2H\end{cases}.$$

Eine Reihe von Versuchen mit wechselnden Mengen der zur Gewinnung dieser Säure nöthigen Substanzen ergaben bei

Digitized by Google

Anwendung folgender Verhältnisse die besten Ausbeute. Es wurden 6 Th. Diphenyl, 3 Th. Phtalsäureanhydrid und 4 Th. Chloraluminium angewandt, welche 3 Th. rohe Diphenylphtaloylsäure und 3,5 Th. zurückgewonnenes Diphenyl lieferten. Das Diphenyl und das Phtalsäureanhydrid wurden in einem Kolben auf dem Wasserbad erwärmt und allmählich in kleinen Mengen das Chloraluminium zugegeben. Es entweicht viel Salzsäure und die Masse färbt sich grün. Bei Anwendung von 30 bis 50 g Diphenyl war die Reaction nach etwa zweistündigem Erwärmen vollendet. Es wurde dann mit Wasser und etwas Salzsäure versetzt, erwärmt, warm filtrirt und mit warmem Wasser zum Entfernen des Chloraluminiums und der unveränderten Phtalsäure ausgewaschen. Der Rückstand wurde mit kohlensaurem Natron behandelt und die alkalische Lösung mit Salzsäure gefällt. Die Diphenylphtaloylsäure scheidet sich in Form etwas bräunlich gefärbter Flocken aus. Der Rückstand wird mit Benzol zur Wiedergewinnung des Diphenyls extrahirt, welches man destillirt und dann wieder verwenden kann.

Zusatz eines indifferenten Lösungsmittels, wie Ligroïn, zu dem Gemenge von Diphenyl und Phtalsäureanhydrid bei obiger Darstellung gab ein weniger gutes Resultat. Zur Reinigung wurde die Diphenylphtaloylsäure nochmals in Natriumcarbonat gelöst, dann gefällt und, um alle Phtalsäure zu entfernen, gut mit heifsem Wasser ausgekocht und ausgewaschen. Die so erhaltene Säure schmolz bei 210 bis 115°, war aber noch nicht rein, da bei der Analyse zu wenig Kohlenstoff gefunden wurde.

Berechnet	Gefunden	
79,47	77,30	76,43
4,63	4,71	4,59.

Die Säure wurde in das Calciumsalz übergeführt, und die aus heifser concentrirter Lösung sich absetzenden Krystalle mit

Digitized by Google

Salzsäure zersetzt. Es wurde so eine Diphenylphtaloylsäure erhalten, welche bei 220° schmolz und bei der Analyse richtige Zahlen gab :

C	79,57,
H	4,54.

Die Diphenylphtaloylsäure ist in Wasser nur sehr wenig, aber reichlich in heifsem Alkohol, in Benzol, Chloroform und Aether löslich. Aus diesen Lösungen erhält man sie in Form farbloser Nadeln. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich in der Kälte mit intensiv rother Farbe. Wasser scheidet aus dieser Lösung die Säure wieder aus. Erwärmt man aber bis auf 100°, so wird durch Wasser nichts mehr gefällt; es scheinen sich daher unter diesen Bedingungen Sulfonsäuren zu bilden. Da also kein Phenylanthrachinon erhalten wurde, so versuchte, dieses durch Phosphorchlorid aus Diphenylphtaloylsäure zu gewinnen; es war eine gelbe, in Natriumcarbonat unlösliche harzige Masse entstanden, aus der kein krystallisirter Körper isolirt werden konnte.

Mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin erhält man aus Diphenylphtaloylsäure die unten beschriebenen Derivate.

Salze der Diphenylphtaloylsäure.

Calciumsalz, $(C_{20}H_{13}O_3)_2Ca$, setzt sich aus den heifsen concentrirten Lösungen krystallinisch ab. Es verliert beim Erwärmen bis 160° nichts an Gewicht und ist auch der Calciumbestimmung nach wasserfrei.

	Berechnet	Gefunden	
Ca	6,23	6,52	6,20.

Das *Baryumsalz* ist weniger löslich wie das Calciumsalz.

Das *Silbersalz,* $C_{20}H_{13}O_3Ag$, wurde in Form eines weifsen, voluminösen Niederschlages erhalten, der wenig in kaltem und etwas reichlicher in heifsem Wasser löslich ist.

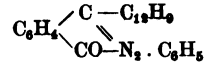
	Berechnet	Gefunden
Ag	26,40	26,10.

Digitized by Google

Der *Methyläther* wurde aus der Säure durch Behandeln mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff als syrupartige Masse erhalten. Aus Ligroïn schied er sich bei langsamem Verdampfen in Form eines weifsen krystallinischen Pulvers aus, welches bei 85 bis 90° schmilzt.

Hydrazon der Diphenylphtaloylsäure.

Dieses Hydrazon wurde sowohl beim Erhitzen der Säure mit etwas überschüssigem Phenylhydrazin auf 160°, wie beim Erwärmen beider Substanzen in alkoholischer Lösung erhalten, dagegen wurde es nicht beim Vermischen von Phenylhydrazinchlorhydrat mit diphenylphtaloylsaurem Natrium gebildet. Man erhält es am besten nach dem ersten Verfahren, d. h. Erhitzen ohne Alkohol auf 160° (1 bis 2 Stunden), wobei sich aus der flüssigen Masse Wasserdampfbläschen entwickeln. Das erhaltene Product wurde mit angesäuertem Wasser behandelt und das Ungelöste aus Alkohol krystallisirt. Es schieden sich feine weifse Nadeln vom Schmelzpunkt 192 bis 194° aus, deren Zusammensetzung der Formel



entspricht.

	Berechnet	Gefunden
C	83,42	83,77
H	4,81	4,86
N	7,48	7,58.

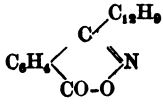
Das Hydrazon löst sich selbst beim Kochen nicht in Alkalien. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit gelber Farbe. Bildung und Constitution desselben entsprechen den Hydrazonen der Acetophenon-o-carbonsäure und der o-Benzoylbenzoësäure.

Acetoxim.

Dasselbe wurde durch Erhitzen von diphenylphtaloylsaurem Ammoniak mit salzsaurem Hydroxylamin in alkoholischer Lösung

Digitized by Google

während 18 bis 20 Stunden dargestellt. Dagegen war es beim Vermischen wässeriger Lösungen dieser beiden Salze in der Kälte nicht entstanden. Das Acetoxim bildet Blättchen, schmilzt bei 180°, löst sich wenig in Alkohol und sehr leicht in Chloroform. Alkalien lösen es langsam beim Erwärmen; aus diesen Lösungen wird es durch Säuren wieder gefällt. In concentrirter Schwefelsäure ist es mit gelber Farbe löslich. Die Zusammensetzung entspricht der Formel :



	Berechnet	Gefunden
C	80,27	80,59
H	4,85	4,61
N	4,68	4,75.

Darstellung der o- und p-Diphenylcarbonsäure nach der Methode von Sandmeyer.

Das o- und das p-Nitrodiphenyl wurden nach den Angaben von Hübner*) dargestellt; dabei bestand $^1/_4$ bis $^1/_3$ der erhaltenen Nitroderivate aus der Orthoverbindung. Da über die Zusammensetzung des bei der Sandmeyer'schen Reaction entstehenden Niederschlags noch wenig Angaben vorliegen, so habe ich bei dieser Gelegenheit denjenigen untersucht, der aus p-Amidodiphenyl entsteht. Der gelblichrothe Niederschlag, welcher aus dem Chlorür des Diazodiphenyls und Kupferchlorür entstanden war, wurde möglichst rasch filtrirt, etwas ausgewaschen und zwischen Papier ausgeprefst. Im Exsiccator getrocknet gab er bei der Analyse folgende Zahlen :

Cu	22,1	20,0
Cl	18,6	18,2.

*) Diese Annalen **209**, 341.

Digitized by Google

Diesen Zahlen entspricht, wenn auch nur annähernd, doch am besten die Formel

$$C_{12}H_9N_2Cl, CuCl,$$

für welche die Rechnung verlangt :

Cu	20,1
Cl	22,5.

Darstellung der *Diphenyl-p-carbonsäure.* — p-Amidodiphenyl wurde mit verdünnter Salzsäure (2 Mol.) übergossen, wobei das meiste Chlorhydrat ungelöst blieb, dann wurde die betreffende Menge Nitrit zugegeben, wobei gut mit Eis gekühlt wurde. Nach einer Stunde war alles gelöst, worauf die Lösung des Diazodiphenyls in die auf 90° erwärmte Lösung des Kaliumkupfercyanürs gegossen und nachdem alles zugegeben war, noch kurze Zeit auf dem Wasserbad erhitzt wurde. Nach dem Erhalten war das vorher flüssige Cyanid fest geworden. Dasselbe wurde mit alkoholischem Kalihydrat verseift und so eine Säure erhalten, welche genau mit der von G. Schultz beschriebenen Diphenyl-p-carbonsäure übereinstimmte. Aus 2,6 g der Base hatte ich 1,6 g Säure erhalten.

Die Darstellung der *o-Diphenylcarbonsäure* aus o-Amidodiphenyl verlief weniger glatt und war eine viel längere Zeit nothwendig, um das Cyanid zu verseifen. Die erhaltene Säure schmolz bei 111° und stimmte in ihren Eigenschaften vollkommen mit der von Fittig und Ostermayer aus Diphenylenketon erhaltenen überein. Ich habe noch constatirt, dafs dieselbe durch Behandeln mit Schwefelsäure in Diphenylenketon übergeht. Da letzteres nach Graebe durch Jodwasserstoff Fluoren liefert, so läfst sich also mit Benutzung obiger Synthese der o-Diphenylcarbonsäure vom Diphenyl ausgehend Fluoren synthetisch erhalten ohne Benutzung pyrogener Reactionen.

Digitized by Google

p-Oxydiphenyl, $C_{12}H_9 . OH$.

Latschinoff (1873)*) hatte durch Schmelzen der Diphenylsulfonsäure ein Oxydiphenyl vom Schmelzpunkt 164 bis 165° dargestellt. Da nun Doebner aus derselben Sulfonsäure die p-Diphenylcarbonsäure erhielt, so war die Annahme gerechtfertigt, dafs dieses Oxydiphenyl ein Paraderivat sei. Das p-Amidodiphenyl lieferte aber Hübner (1881)**) ein bei 151 bis 152° schmelzendes Oxydiphenyl. Es schien mir daher wichtig, letztere Darstellung zu wiederholen. Ich verfuhr anfangs nach den Angaben von Hübner, fand aber, dafs man besser so verfährt, wie bei der Darstellung von Kresol nach Tiemann und Schotten. 5 Th. p-Amidodiphenyl wurden in 200 cbcm verdünnter Schwefelsäure, welche 3,2 g SO_4H_2 enthielt, gelöst und 2 g Natriumnitrit zugegeben. Die Lösung wurde einige Stunden sich selbst überlassen und dann langsam durch Einleiten von Wasserdampf erwärmt und mit Wasserdampf überdestillirt. Das so gewonnene Oxydiphenyl schmolz bei 160 bis 162°. Dafs dasselbe mit dem Oxydiphenyl von Latschinoff übereinstimmt, geht aus allen sonstigen Eigenschaften hervor. Das von mir dargestellte Oxydiphenyl liefert sowohl einen Benzoyläther wie ein Nitroderivat, welches den von Latschinoff beschriebenen Verbindungen entspricht. Wie Hübner angiebt, löst es sich mit grüner Farbe in Schwefelsäure; doch mufs ich die Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen als ziemlich schwer bezeichnen, wie dies auch von Latschinoff geschehen.

Der *Benzoyläther* bildet farblose Tafeln, welche bei 150° schmelzen und wenig in Alkohol und Aether, leicht in siedendem Toluol löslich sind.

---

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **6**, 194.

) Diese Annalen **209, 348.

Digitized by Google

Das bisher nicht beschriebene *Acetylderivat*, $C_{12}H_9.COOCH_3$, bildet in Alkohol und Aether leicht lösliche Blättchen vom Schmelzpunkt 88 bis 89°.

Monitrooxydiphenyl, $NO_2 . C_{12}H_8OH$. — Diesen bei 67 bis 68° schmelzenden, von Latschinoff beschriebenen Körper habe ich neben Oxydiphenyl bei der Darstellung von Oxydiphenyl nach Hübner's Angabe erhalten und um sicher festzustellen, dafs ein Mononitroderivat vorliegt, analysirt.

	Berechnet	Gefunden
N	6,51	7,07.

Alle Eigenschaften entsprechen genau den Angaben von Latschinoff über das von ihm aus seinem Oxydiphenyl erhaltene Nitrooxydiphenyl.

Ueber das Uranylchromat und einige seiner Doppelsalze;

von *J. Formánek.*

(Eingelaufen den 6. Januar 1890.)

Vor einigen Jahren hat A. Wiesner eine vorläufige Mittheilung über Uranylkaliumchromate publicirt*), wonach sich beim Vermischen der Lösungen von Uransalzen mit Kaliumchromat keineswegs Uranylchromat, wie Berzelius angegeben, sondern eine Doppelverbindung desselben mit dem verwendeten Kalichromate bildet. Nachdem die Analysen dieser Uranylkaliumchromate bis auf eine einzige Ausnahme ziemlich complicirte Formeln geliefert haben und Wiesner zum Schlusse seiner Mittheilung die Ansicht ausgesprochen hat, dafs die von ihm untersuchten Präparate wahrscheinlich

*) Jahresber. f. Chem. u. s. w. f. 1882, 382.

Digitized by Google

blofse Gemische, vielleicht Zersetzungsproducte eines bei der Fällung ursprünglich gebildeten, einfacheren Körpers seien, entschlofs ich mich, die von ihm begonnene Arbeit fortzusetzen.

Wird die Uranylnitratlösung tropfenweise mit einer Lösung von normalem Kaliumchromat versetzt, so entsteht ein gelber Niederschlag, welcher sich jedoch beim Umrühren im Ueberschufs des Uranylsalzes löst; die entstandene Lösung bleibt sowohl in der Kälte als auch beim Erwärmen klar. — Setzt man zu einer Lösung des Uranylsalzes einen Ueberschufs von normalem Kaliumchromat, so entsteht ein gelber, im Ueberschufs des Fällungsmittels unlöslicher Niederschlag. — Versetzt man die Lösung des normalen Kaliumchromates mit der Lösung eines Uranylsalzes, so bleibt die Lösung so lange klar, als noch ein Ueberschufs von Kaliumchromat vorhanden ist; beim Kochen dieser klaren Lösungen scheidet sich ein gelber Niederschlag — ein Gemenge von Kaliumuranat mit Uranylkaliumchromat — aus.

Aehnlich, wie eben beschrieben, verhält sich das Ammoniumchromat gegenüber einer Lösung des Uranylnitrates, mit dem Unterschiede, dafs der aus der Lösung des Uranylsalzes mit Ammoniumchromat ausgeschiedene Niederschlag sich auch im Ueberschufs desselben löst. Die durch Kochen ausgeschiedenen Niederschläge sind Gemenge von Ammoniumuranat mit Uranylammoniumchromat. — Durch Vermischen der Lösungen des Uranylnitrates und des Natriumchromates scheidet sich kein Niederschlag, weder in der Kälte noch durch Kochen aus. — Dichromate der Alkalien fällen Uranylsalze überhaupt nicht.

Uranylkaliumchromat,

$K_2CrO_4 . 2\,UO_2CrO_4 . 6\,H_2O.$

Dasselbe wurde auf zweierlei Art dargestellt. Nach der ersten Methode wurde eine Lösung von Uranylnitrat unter

Digitized by Google

fortwährendem Umrühren mit einer Lösung von Kaliumchromat versetzt (auf 1 Mgt. K_2CrO_4 2 Mgt. $UO_2(NO_3)_2\,6\,H_2O$). Der anfangs ausgeschiedene Niederschlag löste sich wieder auf. Nach der zweiten Methode wurde eine concentrirte, gelinde erwärmte Lösung von Chromsäure mit überschüssigem frisch bereitetem Kaliumuranat behandelt und das ungelöst gebliebene Kaliumuranat abfiltrirt. Die nach beiden Verfahren erhaltenen Lösungen lieferten beim Verdunsten über Schwefelsäure gelbe, tafelförmige Krystalle, deren Identität durch die Analysen bestätigt wird; zu den einzelnen Nummern diente Substanz von verschiedener Darstellung.

I. 0,7447 g gaben 0,1593 Cr_2O_3, 0,3771 UO_2, 0,1233 K_2SO_4; 0,6260 g gaben 0,0642 H_2O.

II. 0,6639 g gaben 0,1408 Cr_2O_3, 0,3349 UO_2, 0,1099 K_2SO_4; 0,5978 g gaben 0,0614 H_2O.

III. 0,7257 g gaben 0,1538 Cr_2O_3, 0,3686 UO_2; 0,7218 g gaben 0,0763 H_2O.

IV. 0,5422 g gaben 0,1134 Cr_2O_3; 0,4204 gaben 0,0441 H_2O.

Die Analysenresultate entsprechen der Formel $K_2CrO_4 . 2\,UO_2CrO_4 . 6\,H_2O$.

	Berechnet	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
$3\,CrO_3$	27,92	28,12	27,88	27,86	27,49
$2\,UO_3$	53,36	53,61	53,41	53,77	—
K_2O	8,73	8,95	8,95	—	—
$6\,H_2O$	9,99	10,25	10,27	10,57	10,49.

Das Uranylkaliumchromat bildet gelbe, säulenförmige Krystalle. Die krystallographischen Verhältnisse hat Herr Prof. Vrba gefälligst ermittelt uud mir folgendes mitgetheilt: Krystallsystem monosymmetrisch $a : b : c = 0{,}7566 : 1 : 0{,}9714$; $\beta = 72°38'$.

Die Kryställchen (Fig. 1) tafelförmig, höchstens $1^1/_2$ mm hoch, 1 mm breit und $^1/_4$ mm dick, sind durchwegs von ungünstiger Flächenbeschaffenheit; das Klinopinakoïd ist uneben und getäfelt; die Flächen der Verticalzone mehrfach gebrochen

Digitized by Google

und gekrümmt, die Reflexe durchwegs sehr undeutlich. Beobachtet wurden folgende Formen : b = ∞P∞ (010); a = ∞P∞ (100); m = ∞P (110); k = P∞ (011).

An einem Kryställchen wurde eine Zwillingsverwachsung nach a = ∞P∞ (100) beobachtet (vgl. Fig. 2).

Fig. 1.

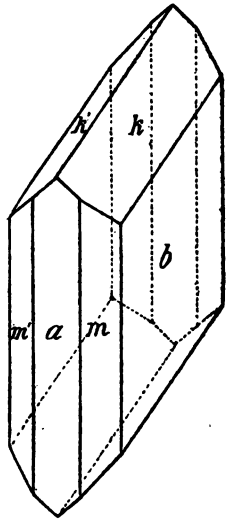
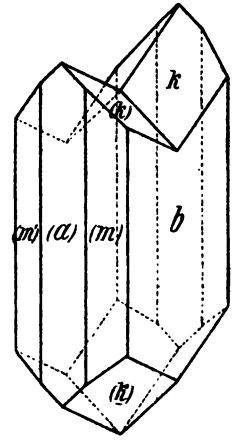


Fig. 2.



Die Ergebnisse der Messung sind in nachstehender Uebersicht zusammengestellt.

		Gemessen Mittelwerth	Berechnet
b 010 : m	110	* 54°10′	—
: a	100	90°15′	90°0′
: k	011	* 47°10′	—
m 110 : a	100	35°28′	35°50′
k 011 : a	100	—	77°21′
: m	110	* 54°52′	—
: m″	$\bar{1}\bar{1}0$	125°5′	125°8′
: k′	$0\bar{1}1$	84°56′	85°40′
: k	011	25°30′	25°17′.

Das Uranylkaliumchromat verwandelt sich, mit Wasser gekocht, in ein gelbes Pulver, ein alkaliärmeres Uranylkalium-

Digitized by Google

chromat. Derartig durch Zersetzung mit kochendem Wasser entstandene Verbindungen variiren in der Zusammensetzung je nach der Menge des zugesetzten Wassers und der Kochdauer; in der Lösung befindet sich immer Kaliumchromat. In schwach angesäuertem Wasser löst sich das Uranylkaliumchromat leicht.

Uranylammoniumchromat,

$(NH_4)_2 . CrO_4 . 2UO_2CrO_4 . 6H_2O$.

Eine erwärmte Lösung von Chromsäure wurde mit überschüssigem Ammoniumuranat behandelt und der ungelöst verbliebene Antheil abfiltrirt. Die Lösung lieferte über Schwefelsäure verdunstet gelbe, tafelförmige Krystalle, deren Habitus und Winkelverhältnisse mit denjenigen des besprochenen Kaliumsalzes übereinstimmen.

0,7650 g gaben 0,1659 Cr_2O_3, 0,4131 UO_2; 0,4927 gaben 0,01541 NH_3.

Diese Zahlen entsprechen der Formel $(NH_4)_2CrO_4 . 2UO_2CrO_4 . 6H_2O$ und ist wohl dieses Salz isomorph mit dem oben beschriebenen Kaliumsalze.

	Berechnet	Gefunden
$3CrO_3$	29,05	28,51
$2UO_3$	55,53	56,44
$(NH_4)_2O$	5,02	4,77
$6H_2O$	10,40	10,28 (aus der Differenz).

Das Uranylammoniumchromat zersetzt sich beim Kochen mit Wasser ähnlich wie das Kaliumsalz. Im angesäuerten Wasser löst es sich leicht. Beim Glühen zersetzt es sich unter Bildung der Oxyde des Chroms und Urans.

Die Kryställchen gleichen jenen des vorigen Salzes, stehen ihnen in den Flächenneigungen sehr nahe und theilen mit ihnen die Unvollkommenheit der Flächen. Die am Kalisalz beobachtete Zwillingsbildung wurde am Ammoniaksalz nicht nachgewiesen.

Digitized by Google

Krystallsystem monosymmetrisch a : b : c = 0,8016 : 1 : 1,0196; $\beta = 72°31'$.

Beobachtete Flächen sind : b = $\infty\breve{P}\infty$ (010); m = ∞P (110); k = $\breve{P}\infty$ (011).

Die beobachteten Normalenwinkel sind nachstehend mit den gerechneten Winkelwerthen zusammengestellt.

		Beobachtet Mittelwerth	Berechnet
b 010 : m	110	*52°36'	—
: k	011	*45°48'	—
k 011 : m	110	*53°31'	—
: b'	$0\bar{1}0$	133°14'	134°12'
: m''	$\bar{1}\bar{1}0$	126°50'	126°29'
: k'	$0\bar{1}1$	87°25'	88°24'
m 110 : m'	$1\bar{1}0$	74°27'	74°48'.

Manchmal krystallisirte anstatt des eben beschriebenen Salzes aus der sonst auf gleiche Weise bereiteten Lösung ein wasserärmeres, orangeroth gefärbtes Uranylammoniumchromat $(NH_4)_2CrO_4 . 2UO_2CrO_4 . 3H_2O$, welches an der Luft nach einiger Zeit in ein gelbes Pulver zerfällt.

Wahrscheinlich wird die Bildung des einen oder des anderen Salzes durch die bei der Krystallisation herrschenden Temperaturverhältnisse bedingt.

I. 0,4994 g gaben 0,1121 Cr_2O_3, 0,2795 UO_3; 0,4766 g gaben 0,0166 NH_3.

II. 0,5496 g gaben 0,1228 Cr_2O_3, 0,3016 UO_3.

Die Analysenresultate entsprechen der Formel :

$$(NH_4)_2CrO_4 . 2UO_2CrO_4 . 3H_2O.$$

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
$3CrO_3$	30,65	29,51	29,37
$2UO_3$	58,58	59,27	58,10
$(NH_4)_2O$	5,29	5,33	—
$3H_2O$	5,48	5,59 (aus der Differenz)	—

Digitized by Google

Uranylnatriumchromat,

$Na_2CrO_4 . 2\,UO_2CrO_4 . 10\,H_2O$.

Es wurde eine gelinde erwärmte Chromsäurelösung mit überschüssigem Natriumuranat behandelt und der ungelöst verbliebene Antheil abfiltrirt. Die Lösung lieferte über Schwefelsäure verdunstet kleine gelbe Kryställchen.

0,6723 g gaben 0,1385 Cr_2O_3, 0,3289 UO_3, 0,0890 Na_2SO_4.

0,5753 g „ 0,0935 H_2O.

Die Analysenresultate entsprechen der Formel:

$Na_2CrO_4 . 2\,UO_2CrO_4 . 10\,H_2O$.

	Berechnet	Gefunden
$3\,CrO_3$	26,93	27,08
$2\,UO_3$	51,47	51,79
Na_2O	5,54	5,78
$10\,H_2O$	16,06	16,25.

Das Uranylnatriumchromat krystallisirt in kleinen körnigen, krystallographisch nicht bestimmbaren gelben Kryställchen. In Wasser lösen sich dieselben leicht und vollständig auf.

Uranylchromat,

$(UO_2CrO_4)_2 . 11\,H_2O$.

Nach Berzelius bildet sich das Uranylchromat beim Fällen des Uranylnitrates mit normalem Kaliumchromat in Form eines gelben Niederschlages. Berzelius hat diesen Niederschlag eingehender weder qualitativ noch quantitativ untersucht.

Nach John*) liefert die Lösung des Uranylcarbonates in Chromsäure kleine purpurrothe Dendriten eines Uranylchromates, welche sich in gelinder Gluth zersetzen; durch Auslaugen des braunen Rückstandes bleibt Chromoxyd und Uranoxyd zurück. Dafs durch Fällen des Uranylnitrates mit Kaliumchromat kein einfaches Uranylchromat entsteht, sondern

*) Gmelin-Kraut, Handbuch.

Digitized by Google

sich Doppelsalze bilden, erhellt zur Genüge aus dem oben Mitgetheilten. — Behufs Darstellung des Uranylchromats wurde eine gelinde erwärmte, concentrirte Chromsäurelösung mit überschüssigem Uranylhydroxyd behandelt, das Ungelöste abfiltrirt und die klare Lösung auf dem Wasserbade concentrirt. Beim Erkalten der Lösung schieden sich gelbe Nadeln des Uranylchromates aus, welche aus kochendem Wasser umkrystallisirt wurden.

I. 0,7815 g gaben 0,1239 Cr_2O_3, 0,4358 UO_2.
0,5268 g „ 0,1061 H_2O.
II. 0,5527 g „ 0,0865 Cr_2O_3, 0,3113 UO_2.
III. 0,6115 g „ 0,0985 Cr_2O_3.
0,7275 g „ 0,4071 UO_2.
0,5901 g „ 0,1225 H_2O.

Die Analysenresultate entsprechen der Formel $(UO_2CrO_4)_2 . 11H_2O$ *).

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
$2CrO_3$	20,61	20,84	20,57	21,15
$2UO_3$	59,10	59,04	59,63	59,24
$11H_2O$	20,29	20,14	—	20,76.

Das Uranylchromat krystallisirt in kugelförmigen, aus radial gruppirten, goldgelben, seideglänzenden Nadeln bestehenden Aggregaten. An der Luft verliert es theilweise das Krystallwasser und zerfällt in ein gelbes amorphes Pulver. Bei etwa 200° verliert es das Krystallwasser vollständig. Bei gelindem Glühen bräunt es sich und zerfällt theilweise in Chromoxyd und Uranoxyd. In Wasser ist es sehr leicht mit orangegelber Farbe löslich. Die wässerige Lösung des Uranylchromates fällt blofs Silber-, Blei-, Quecksilberoxydul- und Wismuthlösungen, während die Lösungen anderer Metallsalze damit keine Niederschläge liefern.

*) H. Wiesner hat seiner Zeit die Formel $UO_2CrO_4 . 7H_2O$ gefunden.

Digitized by Google

Verhalten von Uranylchromat zu Silbernitrat.

Versetzt man eine Lösung von Uranylchromat tropfenweise mit Silbernitratlösung, so bilden sich zinnoberrothe Flocken, welche anfangs beim Umrühren wiederum verschwinden, nach weiterem Zusatz von Silberlösung jedoch schliefslich ausgeschieden bleiben. Beim Vermischen einer kochend heifsen Lösung von Uranylchromat mit Silbernitrat bleibt die Flüssigkeit klar, beim Erkalten trübt sie sich jedoch und es entsteht ein flockiger, zinnoberrother Niederschlag. Unter dem Einflufs des Lichtes verwandelt sich derselbe ziemlich rasch in ein schweres, krystallinisches, braunrothes Pulver, welches, der durchgeführten Analyse zu Folge, gewöhnliches Silberchromat Ag_2CrO_4 ist.

Wie die weitere Untersuchung ergab, sind die anfangs gebildeten zinnoberrothen Flocken Uranylsilberchromat, welche erst durch die Einwirkung des directen oder zerstreuten Sonnenlichtes unter Abspaltung des löslichen Uranylchromates in Silberchromat sich verwandeln. Je weniger Silbernitrat zur Fällung verwendet wurde, um so langsamer erfolgt die Zersetzung.

Um die Zusammensetzung des anfangs gebildeten, zinnoberrothen Niederschlages kennen zu lernen, stellte ich mir zu wiederholten Malen zur Analyse ausreichende Mengen dar und zwar in einer dunklen Kammer und süfste die betreffenden Niederschläge mit kaltem Wasser aus. Nachdem ein vorläufiger Versuch bewies, dafs beim Trocknen des Doppelchromates Zersetzung eintritt, mufste ich mich mit der Analyse des feuchten Niederschlages begnügen.

Die Analyse zweier Präparationen ergab, dafs dem gebildeten Niederschlage die Formel $2\,Ag_2CrO_4 . UO_2CrO_4$ zukommt.

Digitized by Google

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
$2Ag_2O$	44,00	43,96	45,91
UO_3	27,37	27,88	26,21
$3CrO_3$	28,63	28,16	27,88
	100,00	100,00	100,00.

In einem Falle, als nur relativ wenig Silbernitrat verwendet wurde, hatte der Niederschlag eine von der eben mitgetheilten Formel abweichende Zusammensetzung.

Einem vorläufigen Versuche zu Folge scheint auch Blei ein sich ähnlich verhaltendes Bleiuranylchromat zu bilden. — Die eben beschriebene interessante Verbindung des Uranylchromates mit dem Silberchromate hat eine besondere Empfindlichkeit für das Licht und läfst sich, wie ich vermuthe, vielleicht als lichtempfindliches Präparat zu den Copirungszwecken benutzen.

Bemerkungen betreffend die Trennnng des Urans von Chrom und Alkalien.

Im Folgenden erlaube ich mir, die bei der Analyse der Uranylchromate gemachten Erfahrungen kurz zu besprechen.

Die Chromsäure wurde in Form von chromsaurem Quecksilberoxydul abgeschieden und als Chromoxyd gewogen, aus dem Filtrat das Quecksilber mit Schwefelwasserstoff gefällt, das Uran mit Schwefelammonium abgeschieden, der Niederschlag im Wasserstoffstrome geglüht und als UO_2 gewogen. Das nach der Abscheidung des Urans resultirende Filtrat wurde eventuell mit Schwefelsäure abgedampft und die Alkalisulfate gewogen. Das Ammoniak wurde nach vorgehendem Austreiben mit Magnesia titrimetrisch bestimmt. Die Ausfällung der Chromsäure als Mercurochromat liefert nur unter gewissen Bedingungen verläfsliche Resultate.

Digitized by Google

Beim Fällen der neutralen Chromatlösung und bei Anwesenheit eines Uranylsalzes in der Wärme mit Mercuronitrat wird mit dem chromsauren Quecksilberoxydul stets etwas Uran niedergerissen; deswegen ist es nöthig, die Lösung schwach anzusäuern; ein grofser Säurezusatz mufs natürlich vermieden werden, weil sonst ein Theil des chromsauren Quecksilberoxyduls gelöst bleibt. In Betreff der verwendeten Quecksilberoxydullösung dürfte folgende Bemerkung nicht überflüssig sein. Wird die Lösung längere Zeit am Lichte aufbewahrt, so oxydirt sich ein Theil des Mercuronitrates zu Quecksilberoxydulsalz unter Freiwerden von Stickstoffoxyden, welche in der Flüssigkeit gelöst bleiben; dieselben reduciren dann beim Fällen theilweise das Chromat in Chromoxydsalz und das Chrom wird nicht vollständig ausgeschieden. Ebensowenig als alte, dem Lichte ausgesetzte Mercurnitratlösungen eignen sich zur Fällung der Chromsäure frisch bereitete, durch Schütteln von Quecksilber mit verdünnter Salpetersäure dargestellte Lösungen. Dieselben müssen vor der Anwendung durch gründliches Auskochen von den Stickoxyden befreit und im Dunkeln aufbewahrt werden. Nach den eben bezeichneten Umständen ist es allein möglich das Chrom quantitativ in Form von chromsaurem Quecksilberoxydul abzuscheiden. Gibbs empfahl seinerseits zur Trennung von Chrom und Uran folgende Methode*) : Die ein Uranylsalz und Alkalichromat enthaltende Lösung wird mit Aetznatron gefällt, der mit schwacher Natronlauge ausgewaschene Niederschlag in Salzsäure gelöst und das Uran nach irgend einer bekannten Methode bestimmt.

Am vortheilhaftesten löst man den Niederschlag in Salzsäure und fällt die resultirende Lösung mit Schwefelammonium; das Uran wird nach dem Glühen im Wasserstoffstrome als

*) Formánek, Zeitschr. f. anal. Chemie 12, 310.

Digitized by Google

Uranoxydul gewogen. In eben angegebener Weise durchgeführte Bestimmungen lieferten nachfolgende Resultate:

Vorhanden	Gefunden	In Procent
0,3885 g UO_2	0,3898 g UO_2	100,32
0,3885 g UO_2	0,3907 g UO_2	100,55.

Welchen Einfluss allenfalls anwesendes Alkalisalz auf die Fällung des Urans mittelst Ammoniak ausübt, erhellt aus folgendem Versuche: Zu einer Lösung des Uranylnitrates von bekanntem Gehalte wurden in einem Falle 0,5 g, im anderen Falle 5 g Chlornatrium zugesetzt. Sodann wurde das Uran mit Ammoniak gefällt und der ausgewaschene Niederschlag geglüht.

Vorhanden	Gefunden	In Procent
0,2023 g U_3O_8	0,2055 g U_3O_8	101,55
0,2023 g U_3O_8	0,2058 g U_3O_8	101,70.

Eine andere Methode zur Trennung von Uran und Chrom empfahl Ditte*): Er fällt die Chloride des Urans und Chroms (Cr_2Cl_6) mit Ammoniak, kocht das überschüssige Ammoniak weg und glüht den Niederschlag im Wasserstoffstrome, worauf er das Gemisch von $Cr_2O_3 + UO_2$ mit reiner Salpetersäure digerirt, eventuell erwärmt, wodurch nur UO_2 in Lösung gehen soll, während Cr_2O_3 ungelöst zurückbleibt. Ditte erwähnt, dass die Gegenwart von Alkalien blos die Resultate bei Bestimmung des Chroms beeinflusst. Ich fand jedoch, dass anwesende Alkalien auch die Ausscheidung des Urans beeinflussen und mir gelang es überhaupt nicht, mittelst dieser Methode verlässliche Resultate zu erzielen. Zu dem diesbezüglichen Zwecke wurden titrirte Lösungen von Natriumchromat und Urannitrat im bestimmten Verhältnisse gemischt, das Chromat mit Salzsäure und Alkohol reducirt und sonst nach Ditte's Anleitung verfahren. Nach dem Auskochen des überschüssigen Ammoniaks blieb bei Gegenwart von Alkalien eine geringe Menge Urans in Lösung, weshalb das Filtrat nach-

*) Ann. de Chimie et Phys. [5] **12**, 135.

Digitized by Google

träglich noch mit Schwefelammonium gefällt, und das Uran als UO_2 gewogen wurde.

Folgende Tabelle enthält die diesbezüglichen Resultate :

Vorhanden	Gefunden	In Lösung blieb	Nachträglich gefunden
0,5109 g $Cr_2O_3 + UO_2$	0,4942 g $Cr_2O_3 + UO_2$	0,0167 g UO_2	0,0163 g UO_2
0,3166 g $Cr_2O_3 + UO_2$	0,2988 g $Cr_2O_3 + UO_2$	0,0178 g UO_2	0,0188 g UO_2.

Im Ganzen gefunden	In Procent
0,5105 g $Cr_2O_3 + UO_2$	99,91
0,3176 g $Cr_2O_3 + UO_2$	100,31.

In dem Falle, dafs die Menge des Chroms im Verhältnisse zum Uran nicht zu grofs ist, darf bei Gegenwart von Alkalien das überschüssige Ammoniak überhaupt nicht ausgekocht werden, wenn nicht ein Theil des Urans in Lösung übergehen soll. Bei Gegenwart von hinreichendem Uranylsalz ist überhaupt ein Gelöstbleiben von Chromhydroxyd nicht zu befürchten, nachdem sich die Hydroxyde des Urans und Chroms nicht gesondert, sondern in Form eines Chromammoniumuranates *) abscheiden. Dafs Chromhydroxyd bei Gegenwart von Uran von überschüssigem Ammoniak nicht gelöst wird, beweist auch folgende quantitative Bestimmung :

Aus einem Gemenge eines Chromoxyd- und Uranylsalzes wurden Uran und Chrom mit überschüssigem Ammoniak gefällt; ohne das Ammoniak auszukochen, wurde der Niederschlag abfiltrirt, gewaschen und im Wasserstoffstrom geglüht.

Vorhanden	Gefunden	In Procent
0,2554 g $Cr_2O_3 + UO_2$	0,2537 g $Cr_2O_3 + UO_2$	99,34.

Um die von Ditte angebene Trennung von $UO_2 + Cr_2O_3$ zu prüfen, digerirte ich in einem Falle das im Wasserstoffstrome geglühte Gemenge von $Cr_2O_3 + UO_2$ den ganzen Tag

*) Fällt man eine nahezu gleiche Theile Chromoxyd- und Uranylsalz enthaltende Lösung mit überschüssigem Ammoniak in der Wärme, so entsteht ein brauner Niederschlag, welcher Chromammoniumuranat zu sein scheint; das Filtrat von diesem Niederschlage ist vollkommen farblos und enthält keine Spur von Chrom. In dem Falle, dafs Alkalien zugegen sind, zerlegt sich beim Kochen der anfangs ausgeschiedene braune Niederschlag, färbt sich grün und ein Theil des Urans geht in Lösung. Bei Abwesenheit von Alkalien geht unter denselben Umständen das Uran nicht oder höchstens nur spurenweise in Lösung.

Digitized by Google

mit Salpetersäure und doch erlangte ich keine vollständige Trennung von Chrom und Uran; ein bedeutender Theil von Uran blieb ungelöst. Bei dem letzten Versuche pulverte ich das Gemenge von $Cr_2O_3 + UO_2$ auf's feinste und erwärmte dann mit Salpetersäure; allein auch in diesem Falle blieb Uran im ungelösten Rückstande. Ich theile folgende Resultate mit:

Vorhanden	Gefunden	In Procent
0,1224 g Cr_2O_3	0,1299 g Cr_2O_3	106,12
0,1224 g Cr_2O_3	0,1606 g Cr_2O_3	131,21
0,0612 g Cr_2O_3	0,0742 g Cr_2O_3	121,33.

Auf Grundlage dieser Erfahrungen wurden die betreffenden Analysen, in dem Falle dafs gleichzeitig Chrom, Uran und Alkalien bestimmt werden sollten, nach der ersten Gibbsschen Methode — Fällung der Chromsäure mit Mercuronitrat — ausgeführt; in dem Falle jedoch, dafs blofs Chrom und Uran getrennt werden sollten, die zweite Gibbs'sche Methode, welche in Bezug auf die Richtigkeit der Resultate die erste übertrifft, angewendet.

Zum Schlusse sei noch einer von mir beobachteten Reduction der Uranylsalze in Uranosalze erwähnt. Setzt man zu der Lösung eines Uranylsalzes Mercuronitratlösung oder suspendirt man in derselben Quecksilberchlorür und leitet in die Flüssigkeit Schwefelwasserstoff, so wird Schwefelquecksilber gefällt, wobei gleichzeitig die Uranylverbindung zu Uranosalz reducirt wird. Die Reaction verläuft in dem Falle, dafs äquivalente Mengen von Uranyl- und Mercurosalz vorhanden sind, nach folgendem Schema:

$$UO_2(NO_3)_2 + Hg_2(NO_3)_2 + 2H_2S = U(NO_3)_4 + 2HgS + 2H_2O.$$

Aehnlich werden bei Gegenwart von Mercurosalzen durch Schwefelwasserstoff andere Metallsalze reducirt, welche in der Lösung durch Schwefelwasserstoff nur langsam in die niederen Oxydationsstufen übergehen. Versetzt man beispielsweise die Lösung eines Wolframates mit Quecksilberchlorür und Schwe-

Digitized by Google

felwasserstoffwasser und schüttelt man, so erscheint die bekannte, durch Reduction der Wolframsäure hervorgerufene Blaufärbung. Eine Titansäurelösung färbt sich unter den gleichen Umständen violett, die Vanadatlösung blau u. s. w.

Anorganisches Laboratorium der böhm. technischen Hochschule in Prag.

Ueber einige Derivate der Angelicasäure und Tiglinsäure;

von *P. Melikoff* und *P. Petrenko-Kritschenko.*

Eingelaufen am 5. Februar 1890.

Die Angelicasäure und die Tiglinsäure gehören zu denjenigen Verbindungen, deren Isomerie, wie wohl allgemein angenommen wird, durch die herrschende Structurtheorie sich nicht erklären läfst; wenn nun auch die in der letzten Zeit verbreitete Theorie der räumlichen Anordnung der Atome die fragliche Isomerie zu erklären vermag, so bedarf sie doch weiterer experimentellen Bestätigung. Bei solchem Zustande der theoretischen Ansichten hat jede Thatsache, welche in Beziehung zu diesen so schwer begreiflichen Verbindungen steht, ihren Werth; von diesem Standpunkte aus unternahmen wir die folgende Untersuchung, welche eine Fortsetzung der von einem von uns angefangenen und vor einiger Zeit publicirten Arbeit*) ist.

Die Angelicasäure kann bekanntlich bei Einwirkung einiger Reagentien, wie z. B. der Mineralsäuren, sich in Tiglinsäure umwandeln; demnach sollte man erwarten, dafs dieselbe unter der Einwirkung von Unterchlorigsäure entweder ganz oder wenigstens theilweise in die isomere übergehen werde. Im ersten Falle müfsten die sich bildenden Chloroxysäuren mit den bei der gleichen Reaction aus der Tiglinsäure entstehenden

*) Journal d. russ. chem. Ges. **19**, 524.

Digitized by Google

identisch sein; im zweiten Falle sollte man vier Chloroxysäuren erhalten, von denen zwei der Angelica- und zwei der Tiglinsäure entsprechen. In der That erfolgt aber die Addition von Unterchlorigsäure zu der Angelicasäure, wie aus den nachstehend beschriebenen Beobachtungen hervorgeht, in anderer Weise.

Chloroxyvaleriansäure aus Angelicasäure (β-Chlor-α-methyl-α-oxybuttersäure).

Zu Angelicasäure, welche mit Wasser übergossen ist, wird unter Kühlung in kleinen Mengen Unterchlorigsäure gegeben bis zum Auftreten einer gelblichen Färbung. Das Additionsproduct wurde mit Aether extrahirt und die concentrirte Flüssigkeit nach dem Abdunsten des Aethers mit Zinkcarbonat gesättigt. Wegen der verschiedenen Löslichkeit der Zinksalze in Wasser war die Trennung der entstandenen zwei isomeren Chloroxysäuren leicht zu erreichen; die eine von ihnen bildet ein schwer lösliches krystallinisches Zinksalz, die andere ein leicht lösliches Salz, das beim Verdunsten an der Luft amorph zurückbleibt. Das schwer lösliche Zinksalz wurde durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt und die freie Chloroxyvaleriansäure durch Aether extrahirt. Diese Säure krystallisirt in feinen langen Prismen, welche in Wasser, Aether, Alkohol leicht löslich sind. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 75°.

0,3138 g Substanz gaben 0,2943 AgCl.

	Berechnet für $C_5H_9ClO_3$	Gefunden
Cl	23,27	23,20.

Das Zinksalz, $(C_5H_8ClO_3)_2Zn$, durch Sättigung der verdünnten Lösung der Säure mit kohlensaurem Zink und Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur erhalten, stellt kleine Prismen oder Täfelchen vor, die zu langen Fäden sich vereinigen. Dieses Salz ist in Wasser schwer löslich.

0,3716 g Substanz gaben 0,0812 Zn.

	Berechnet	Gefunden
Zn	17,66	17,52.

Digitized by Google

Das Calciumsalz, $(C_5H_8ClO_3)_2Ca$, wird durch Sättigung der freien Säure mit kohlensaurem Kalk und Verdunsten an der Luft erhalten. Das Salz krystallisirt in dünnen glänzenden Prismen.

0,2906 g Substanz gaben 0,1122 $CaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Ca	11,71	11,37.

Der Vergleich der eben beschriebenen Chloroxyvaleriansäure mit derjenigen Säure, welche bei Einwirkung von Salzsäure auf $\alpha\beta$-Dimethylglycidsäure*) oder mit der Chloroxyvaleriansäure vom Schmelzpunkte 75°, die mittelst Unterchlorigsäure aus Tiglinsäure erhalten wird, erweist vollständige Identität. Demnach bildet sich bei Addition von Unterchlorigsäure zu der Angelicasäure eine Chloroxyvaleriansäure (β-Chlor-α-methyl-α-oxybuttersäure), welche als ein Derivat der Tiglinsäure zu betrachten ist.

$\alpha\beta$-Dimethylglycidsäure.

Des weiteren Vergleiches wegen wurde aus dieser Chloroxysäure eine entsprechende Glycidsäure dargestellt. Bei Einwirkung einer alkoholischen Lösung von Aetzkali auf eine alkoholische Lösung der Säure wird Chlorkalium abgespalten und es bildet sich in fast theoretischer Menge das Kaliumsalz der Dimethylglycidsäure.

Das *Kaliumsalz*, $C_5H_7KO_3 + {}^1/_2 H_2O$, krystallisirt in feinen Blättchen, welche schuppenartig aussehen und einen fettartigen Perlmutterglanz besitzen. In Wasser ist das Salz leicht löslich, sowie auch in heifsem Alkohol, in welchem es bei gewöhnlicher Temperatur sich nicht löst.

Das *Silbersalz*, $C_5H_7AgO_3$, durch doppelte Zersetzung des Kaliumsalzes mit Silbernitrat erhalten und aus Wasser umkrystallisirt, scheidet sich in Form kleiner Täfelchen aus. Beim Erwärmen zersetzt es sich leicht unter Ausscheidung von metallischem Silber.

*) Diese Annalen **234**, 231.

Digitized by Google

Dimethylglycidsäure, $C_5H_8O_3$, wurde durch Zersetzung des Kaliumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure und Aufnehmen in Aether erhalten; sie ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich; ihr Schmelzpunkt liegt bei 61 bis 62°.

Die Glycidsäure, aus demjenigen Product der Vereinigung von Unterchlorigsäure auf Angelicasäure, welches ein schwer lösliches Zinksalz bildet, ist sonach die $\alpha\beta$-Dimethylglycidsäure.

α-Chlor-β-oxyvaleriansäure.

Wie schon oben erwähnt bildet sich bei der Einwirkung von Unterchlorigsäure auf die Angelicasäure noch eine andere Chloroxyvaleriansäure, deren Zinksalz leicht löslich ist. Die Lösung dieses Zinksalzes wurde bei gewöhnlicher Temperatur bis zur Syrupconsistenz verdunstet; der Rückstand wurde in wenig Wasser aufgenommen, durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt und die freie Säure durch Aether ausgezogen.

Die so erhaltene α-Chlor-β-oxyvaleriansäure — diese Benennung ist gegründet auf Thatsachen, welche im Weiteren besprochen werden — krystallisirt in Quadratprismen, deren Endflächen durch ein Sphenoïd der zweiten Ordnung zugespitzt sind. Sie ist in Wasser, Aether und Alkohol leicht löslich. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 103°.

0,3882 g Säure gaben 0,3855 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Cl	23,27	23,28.

Das *Zinksalz* wird durch Sättigung der freien Säure mit kohlensaurem Zink erhalten. Wenn die Lösung an der Luft bis zur Syrupconsistenz eingedunstet ist, so bedeckt sich die Oberfläche mit einer Rinde und nach längerer Zeit gesteht das Salz zu einer amorphen Masse. Das Salz ist in Wasser leicht löslich und wird aus der wässerigen Lösung weder durch Alkohol noch durch Alkohol-Aether gefällt.

0,2146 g Salz gaben 0,0476 ZnO.

	Berechnet	Gefunden
Zn	17,66	17,79.

Digitized by Google

Das *Calciumsalz*, $(C_5H_8ClO_3)_2Ca$, durch Sättigung der freien Säure mit kohlensaurem Kalk und Verdunsten an der Luft erhalten, stellt auch eine weifse amorphe Masse dar und ist in Wasser leicht löslich.

0,1722 g Salz gaben 0,0674 $CaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Ca	11,71	11,50.

Das *Kaliumsalz*, $C_5H_8ClKO_3$, durch vorsichtige Neutralisation der alkoholischen Lösung der Säure mit alkoholischem Aetzkali erhalten, ist schwer löslich in absolutem Alkohol, leichter in 90procentigem, aus dem es sich in durchsichtigen kurzen Prismen mit zugeschärften Endflächen ausscheidet. Durch einen kleinen Ueberschufs von Alkali wird das Salz nicht zersetzt; auch beim Kochen seiner alkoholischen Lösung erleidet es keine Veränderung; das Salz ist demnach von ziemlicher Beständigkeit.

0,515 g Salz gaben 0,2334 K_2SO_4.

	Berechnet	Gefunden
K	20,47	20,31.

Das *Silbersalz*, $C_5H_8ClAgO_3$, wird durch doppelte Zersetzung der wässerigen Lösung des Kaliumsalzes mit Silbernitrat erhalten. Es scheidet sich als schwerer krystallinischer Niederschlag aus, der in kaltem Wasser schwer löslich ist. Die Krystalle geben sich unter dem Mikroskope als schiefe Prismen mit zugeschärften Enden zu erkennen. Das Salz zersetzt sich beim Erwärmen in Wasser unter Ausscheidung von Chlorsilber. Bei längerem Stehen im Dunklen über Schwefelsäure fängt es an allmählich sich zu zersetzen, indem es sich in eine zähe Masse verwandelt.

0,3292 g des Salzes gaben 0,1827 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Ag	41,63	41,46.

Eine gewisse Aehnlichkeit in den Eigenschaften der Zink- und Calciumsalze dieser α-Chloroxyvaleriansäure mit denen der α-Chlor-α-methyl-β-oxybuttersäure vom Schmelzpunkte 111,5°, welche aus Tiglinsäure erhalten wird, giebt der Ver-

Digitized by Google

muthung Raum, es möchte der kleine Unterschied der Schmelzpunkte (103 und 111,5°) durch irgend eine Verunreinigung der α-Chloroxysäure aus Angelicasäure veranlafst sein, und die beiden Säuren möchten vielleicht sich identisch erweisen. Demgemäfs fanden wir nicht für überflüssig, das oben beschriebene Kaliumsalz der α-Chloroxysäure aus der Angelicasäure darzustellen, die Säure daraus wieder abzuscheiden und nochmals ihren Schmelzpunkt zu bestimmen; der Schmelzpunkt erfuhr jedoch durch diese Reinigung keine Veränderung, sondern wurde wie bei der unmittelbar aus der Angelicasäure dargestellten Chloroxysäure bei 103° gefunden. Der Unterschied der Schmelzpunkte dieser Chloroxysäure und der α-Chlor-α-methyl-β-oxybuttersäure aus der Tiglinsäure ist sonach nur durch ihre Isomerie zu erklären. Zu derselben Folgerung führt die Vergleichung der Kalium- und Silbersalze der beiden Säuren, welche Salze sehr bemerkliche Verschiedenheit zeigen.

Salze der α-Chlor-α-methyl-β-oxybuttersäure aus Tiglinsäure.

Das *Kaliumsalz* der Chloroxysäure aus Tiglinsäure wird bei vorsichtigem Zusatz von alkoholischem Kali zur alkoholischen Lösung der Säure erhalten. Es ist höchst unbeständig gegen Alkali; beim kleinsten Ueberschufs von Alkali wird es momentan zersetzt, indem es Chlorkalium ausscheidet. Daher darf bei Darstellung dieses Salzes die freie Säure nicht vollständig neutralisirt werden und die Lösung, aus der man das Salz fällt, mufs saure Reaction behalten. Die Fällung des Salzes wird durch überschüssigen Aether erzielt. Kurze Zeit nach Zugabe des Aethers scheidet sich das Salz in Form von glänzenden zugeschärften Prismen aus, die sternförmig gruppirt sind. Es ist in absolutem heifsem Alkohol leicht löslich; bei längerem Kochen der alkoholischen Lösung zersetzt es sich unter Abscheidung von Chlorkalium.

0,1415 g Salz gaben 0,0652 K_2SO_4.

Digitized by Google

	Berechnet	Gefunden
K	20,47	20,65.

Das *Silbersalz* ist in Wasser löslich und wird deswegen aus der Lösung des Kaliumsalzes durch Silbernitrat nicht gefällt; bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt es sich in der wässerigen Lösung allmählich unter Ausscheidung von Chlorsilber. Wenn die Verschiedenheit der Eigenschaften, die an den Kalium- und Silbersalzen, sowie an den freien Säuren zu bemerken ist, schon hinreicht, die Identität dieser Säuren auszuschliefsen, so unterscheiden sich dieselben noch weiterhin in ihrem Verhalten gegen alkoholisches Kali.

Glycidsäure aus α-Chloroxyvaleriansäure.

Die α-Chlor-α-methyl-β-oxybuttersäure bildet bei Einwirkung von überschüssigem alkoholischem Kali das αβ-dimethylglycidsaure Kalium, aus dem die krystallinische Glycidsäure vom Schmelzpunkt 62° erhalten wird.

Die aus der Angelicasäure erhaltene α-Chloroxyvaleriansäure dagegen, welche ein leicht lösliches amorphes Zinksalz bildet, liefert mit alkoholischem Kali eine Glycidsäure, welche weder selbst krystallisirt, noch krystallisirbare Salze bildet, daher nicht in chemisch reinem Zustand zu erhalten war. Nach der Einwirkung von Aetzkali und Entfernung des Chlorkaliums wurde das Kaliumsalz der Glycidsäure aus der alkoholischen Lösung durch Aether gefällt. Das Salz schied sich in fetten Tropfen aus, die keine Neigung zum Krystallisiren zeigten. Die aus diesem Salze erhaltene freie Säure besitzt den Geruch der Fettsäuren; sie ist flüssig und krystallisirt selbst bei sehr langem Stehen über Schwefelsäure nicht.

Es ist also aus dem vorigen leicht zu ersehen, dafs bei der Addition von Unterchlorigsäure zu der Angelicasäure zwei Chloroxysäuren entstehen, eine in gröfserer Menge, welche mit der β-Chloroxysäure aus der Tiglinsäure identisch ist, die andere in kleinerer Menge (16 bis 17 pC. der Angelicasäure) mufs als ein Derivat der Angelicasäure angesehen werden.

Digitized by Google

β-Chlor-α-oxyvaleriansäure aus Angelicasäure.

Zur Erklärung dieses Verhaltens der Angelicasäure zur Unterchlorigsäure könnte man annehmen, dafs bei der Addition von HOCl eine α-Chlor-β-oxy- und eine β-Chlor-α-oxysäure entstehen, welche beide der Angelicasäure entsprechen, dafs aber die β-Chloroxysäure im Moment ihrer Bildung durch eine isomere Umlagerung in ein Derivat der Tiglinsäure übergeht. Demnach schien es angezeigt, auch die β-Chloroxysäure aus der Angelicasäure zu untersuchen.

Zu dem oben beschriebenen öligen glycidsauren Kalium wurde bei 0° gesättigte Salzsäure gegossen, wobei die Addition mit erheblicher Wärmeentwicklung erfolgte. Das Reactionsproduct wurde nach dem Abdampfen der überschüssigen Salzsäure mit Aether ausgezogen; nach dem Abdunsten des Aethers hinterblieb die Chloroxysäure in grofsen durchsichtigen Platten vom Schmelzpunkte 92°; die Säure ist in Wasser, Aether und Alkohol löslich. Ihrer Darstellungsweise gemäfs mufs dieselbe ein Derivat der Angelicasäure und dazu eine β-Chloroxysäure sein.

Das *Zinksalz*, $(C_5H_8ClO_3)_2Zn$, durch Sättigung der freien Säure mit kohlensaurem Zink erhalten, wird aus Wasser in mikroskopischen Prismen gefällt, die in Wasser ziemlich schwer löslich sind.

0,2126 g des über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben 0,0468 ZnO.

	Berechnet	Gefunden
Zn	17,66	17,66.

Eine Bestimmung des Chlorgehaltes der freien Säure durch Glühen mit Kalk ergab:

0,1902 g der Säure gaben 0,1785 AgCl = 0,0441 Cl.

	Berechnet	Gefunden
Cl	23,27	23,21.

Die erhaltene β-Chloroxysäure ist also ihrem Schmelzpunkte nach mit der β-Chlor-α-methyl-α-oxybuttersäure aus der Tiglinsäure isomer; zur Bestätigung dieser Isomerie dienen die Calciumsalze der beiden Chloroxysäuren.

Digitized by Google

Das *Calciumsalz* der β-Chloroxysäure (vom Schmelzpunkte 92°) aus der Angelicasäure, durch Sättigung der freien Säure und Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur erhalten, wird amorph oder auch krystallinisch gefällt; beim Uebergiefsen mit Wasser und Verdunsten an der Luft geht das amorphe Salz in ein krystallinisches über. Die Krystalle stellen zugeschärfte Prismen von ansehnlicher Gröfse dar.

0,1764 g des Salzes verloren bei 70° 0,0238 H_2O und gaben 0,6593 $CaSO_4$.

	Berechnet für $(C_5H_8ClO_3)_2Ca + 3H_2O$	Gefunden
H_2O	13,65	13,49
Ca	10,07	9,88.

Ueber 70° fängt das Salz an sich zu zersetzen. 100 Th. Wasser lösen bei 17° 7,58 Th. Salz.

Das *Calciumsalz der β-Chloroxysäure* aus der *Tiglinsäure* bildet lange Prismen von seideartigem Glanz. Es ist schon oben die Analyse des entwässerten Salzes angeführt, das bei längerem Stehen in der Wärme erhalten war. Zum Vergleich haben wir dieses Salz nochmals dargestellt und ein frisch erhaltenes Salz analysirt.

0,1536 g Salz gaben 0,0536 $CaSO_4$.

	Berechnet für $(C_5H_8ClO_3)_2Ca + 3H_2O$	Gefunden
Ca	10,07	10,25.

Eine Wasserbestimmung gelang nicht, denn das Salz zersetzt sich schon bei 60°. Seine Löslichkeit ist von derjenigen des Calciumsalzes der β-Chloroxysäure aus der Angelicasäure sehr verschieden : 100 Th. Wasser lösen bei 17° nur 4,44 Th. des Salzes.

Somit ist die β-Chloroxysäure vom Schmelzpunkte 92°, durch Addition von HCl zu der Glycidsäure aus Angelicasäure erhalten, isomer der β-Chloroxysäure vom Schmelzpunkt 75°, die unter anderen Chloroxysäuren bei Einwirkung von Unterchlorigsäure auf Angelicasäure, wie auch auf Tiglinsäure erhalten wird.

Digitized by Google

Wie schon erwähnt, hatten wir früher die Einwirkung von Unterchlorigsäure auf die Angelicasäure dahin aufgefafst, dafs durch die Anlagerung von HOCl die α- und die β-Chloroxysäure entstehen, welche der Angelicasäure entsprechen, dafs aber die β-Säure im Moment ihrer Bildung in die β-Chloroxysäure aus Tiglinsäure übergeht. Nachdem wir jetzt die Eigenschaften dieser β-Chloroxysäure aus der Angelicasäure genauer kennen gelernt haben, ist die Annahme dieser isomeren Umwandlung kaum mehr möglich, denn bei der Darstellung dieser Säure aus der Glycidsäure waren ja alle Bedingungen einer solchen Isomerisation, wie Moment der Bildung, hohe Temperatur, Ueberschufs von Salzsäure, vorhanden und doch fand keine Umlagerung statt.

Man mufs zugeben, dafs die Frage über das Verhalten der Angelicasäure zur Unterchlorigsäure offen bleibt.

Glycidsäure aus α-Chloroxyvaleriansäure.

Wir haben oben angegeben, dafs die α-Chloroxysäure aus der Angelicasäure bei Einwirkung von alkoholischem Kali ein glycidsaures Kalium in Form von öligen Tropfen liefert; im Besitze der β-Chloroxysäure aus der Angelicasäure haben wir auch aus dieser das glycidsaure Kalium dargestellt. Die Abspaltung von Chlorkalium tritt hier, wie auch bei der α-Chloroxysäure, schwerer ein als bei der Chloroxysäure aus der Tiglinsäure und erfolgt nicht ohne Erwärmen; nach der Entfernung des Chlorkaliums wurde die alkoholische Lösung mit einem grofsen Ueberschufs von Aether versetzt, wobei das glycidsaure Kalium sich wieder als Oel ausschied; das Salz wurde durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt und durch Extrahiren mit Aether eine nicht krystallisirende Säure erhalten. Da sohin aus verschiedenen Chloroxysäuren die Glycidsäure und ihr Kaliumsalz mit ganz den gleichen Eigenschaften erhalten werden, so mufs man annehmen, dafs der Mangel des Krystallisationsvermögens dieser Säure eigenthümlich ist

Digitized by Google

und dafs also die Glycidsäure aus der Angelicasäure mit der krystallinischen Glycidsäure aus der Tiglinsäure isomer ist.

Wir haben zwei Chloroxysäuren, die der Angelicasäure entsprechen, eine mit dem Schmelzpunkt 103°, die andere vom Schmelzpunkt 92° erhalten und nannten die erste α-, die zweite β-Chloroxysäure. Wir wollen jetzt die Thatsachen anführen, welche diese Benennung rechtfertigen.

Structur der Chloroxyvaleriansäuren.

Vor Kurzem hatten wir*) auf Grund der Untersuchungen von Erlenmeyer und Wislicenus bewiesen, dafs die Salze der β-Chloroxysäuren die gemeinsame Eigenschaft besitzten, sich unter Bildung der entsprechenden Aldehyde und Ketone zu zersetzen. So erhielten wir aus dem Natriumsalz der β-Chloroxysäure aus der Tiglinsäure das Aethylmethylketon vom Siedepunkt 79°. Dasselbe Keton bildet sich auch aus dem Salze der Chloroxysäure vom Schmelzpunkt 92° aus der Angelicasäure unter folgenden Bedingungen: die wässerige Lösung der Säure, mit Soda neutralisirt, wurde in einem Kölbchen erwärmt, das vermittelst eines kleinen aufsteigenden Schlangenrohres mit einem Kühler verbunden war. Dadurch gelang es zu erreichen, dafs in die Vorlage mit dem Keton nur eine ganz kleine Menge Wasser überging, vom letzteren durch Chlorcalcium befreit wurde das Keton destillirt; sein Siedepunkt lag bei 79°. Das Keton wurde in wässeriger Lösung durch Chromsäure oxydirt und dabei ausschliefslich Essigsäure erhalten.

0,1027 g Silbersalz, das nach vollständigem Verdunsten erhalten war, gaben 0,0662 Ag.

	Berechnet für $C_3H_5AgO_2$	Gefunden
Ag	64,67	64,46.

Demnach ist die Säure vom Schmelzpunkt 92° eine β-Chlor-α-oxy-, und die Säure vom Schmelzpunkt 103° — eine α-Chlor-β-oxyvaleriansäure. Die Bildung des Aethyl-

*) Journ. d. russ. chem. Ges. **21**, 393.

Digitized by Google

methylketons aus dem Chloroxyderivat der Angelicasäure steht im Widerspruche mit der für diese Säure von Schmidt*) aufgestellten Formel :

$$CH_2{=}CH{-}CH(CH_3){-}COOH.$$

Bei dieser Structur der Angelicasäure, könnten aus derselben nur die Chloroxysäuren :

$CH_2Cl{-}CHOH.CH(CH_3){-}COOH$ u. $CH_2OH{-}CHClCH(CH_3){-}COOH$ entstehen. Aus einer Chloroxysäure der ersten Formel sollte sich bei der Zersetzung ein Oxyvalerolacton bilden, während die der zweiten Formel die Bildung eines ungesättigten Alkohols erwarten läfst. In der That begegnen wir weder dem ersten noch dem zweiten. Die von Fittig angegebene Formel :

$$CH_2{=}C(CH_3){-}COOH,$$

der gemäfs die Angelicasäure ein Analog der Methacrylsäure wäre, vermag zwar die Bildung des Aethylmethylketons zu erklären, steht aber im Widerspruch nicht nur mit den von Fittig selbst ermittelten Thatsachen **), namentlich der Bildung von Pseudobutylen beim Zerfallen der Hydrojodangelicasäure, sondern auch mit unseren Erfahrungen über die Addition der Unterchlorigsäure, welche in ganz anderer Weise als bei der Methacrylsäure ***) verläuft. Die einzige zur jetzigen Zeit unbestreitbare Formel ist die von Wislicenus.

Dioxyvaleriansäure aus Angelicasäure.

Die flüssige Glycidsäure aus der Angelicasäure geht bei Addition von Wasser in eine Glycerinsäure über; und es war von Interesse zu entscheiden, ob diese Säure mit der Glycerinsäure aus Tiglinsäure isomer oder identisch ist.

Die Wasseraddition wurde im zugeschmolzenen Rohr durch 6 bis 8stündiges Erhitzen bei 100° bewirkt. Nach dem Oeffnen des Rohres und Abdampfen seines Inhaltes auf

*) Diese Annalen **208**, 268.
) Daselbst **216, 162,
***) Daselbst **234**, 210.

Digitized by Google

dem Wasserbade bleibt die Glycerinsäure als eine dicke, nicht krystallisirende Flüssigkeit zurück. Die Säure wurde nach dem Auflösen in Alkohol mit alkoholischem Kali gesättigt. Nach Zugabe von Aether schied sich das glycerinsaure Kalium als Oel aus, welches rasch zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Die Krystalle wurden abgepreſst und vielfach aus Weingeist umkrystallisirt; sie erscheinen unter dem Mikroscope als kurze Prismen, dem glycerinsauren Kalium aus der Tiglinsäure sehr ähnlich.

0,1193 g Salz gaben 0,0598 K_2SO_4.

	Berechnet für $C_3H_5O_4K$	Gefunden
K	22,67	22,45.

Zum Vergleich mit dem glycerinsauren Kalium aus der Tiglinsäure wurde eine Bestimmung der Löslichkeit ausgeführt: 100 Th. Alkohol von 95 Gewichtsprocent lösen bei 16° 1,94 Th. glycerinsaures Kalium aus Angelicasäure und 2,03 Th. aus der Tiglinsäure.

Trotz dieser fast übereinstimmenden Löslichkeit der Kaliumsalze erwies die genauere Untersuchung gleichwohl, dafs die beiden Säuren nicht identisch, sondern isomer sind. Wie erwähnt, war die Glycerinsäure aus der Angelicasäure als eine nicht krystallisirende Flüssigkeit erhalten worden, während die Tiglinsäure eine krystallinische Glycerinsäure liefert, welche bei 107° schmilzt*). Um jeden Zweifel über die Reinheit unserer Glycerinsäuren auszuschliefsen, haben wir die Kaliumsalze der beiden Glycerinsäuren, aus Tiglinsäure und aus Angelicasäure, einigemal aus Alkohol umkrystallisirt, durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt und die Säuren mit Aether ausgezogen. Nach dem Verdunsten des Aethers wurde so aus der Angelicasäure eine Glycerinsäure erhalten, welche selbst bei längerem Stehen nicht krystallisirte, dagegen gab die Tiglinsäure eine Glycerinsäure, die rasch zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Auch die Kalksalze der beiden

*) Diese Annalen **234**, 232.

Digitized by Google

Säuren zeigen sehr erhebliche Verschiedenheit. Die Glycerinsäure aus Angelicasäure giebt ein amorphes weifses Calciumsalz, während das Calciumsalz der Glycerinsäure aus Tiglinsäure in gut ausgebildeten tafelförmigen Prismen krystallisirt. Das letztere Salz wurde analysirt.

0,2668 g des Salzes verloren bei 120° 0,0282 H_2O und gaben 0,0438 CaO.

	Berechnet für $(C_5H_9O_4)_2Ca + 2H_2O$	Gefunden
H_2O	10,52	10,56
Ca	11,69	11,69.

Auch das Magnesiumsalz der gleichen Säure aus Tiglinsäure wurde analysirt :

0,2396 g Salz bei 120° getrocknet gaben 0,0334 MgO.

	Berechnet für $(C_5H_9O_4)_2Mg$	Gefunden
Mg	8,25	8,32.

Aus den mitgetheilten Beobachtungen ergiebt sich, dafs die der Angelicasäure entsprechende Glycerinsäure bei ihrer Bildung, obwohl die Wasseraddition zu der Glycidsäure in der Wärme erfolgt, keineswegs in die der Tiglinsäure entsprechende Glycerinsäure übergeht, vielmehr mit der letzteren nur isomer ist.

Addition von unterchloriger Säure.

Vergleicht man was der Eine von uns über die Addition von Unterchlorigsäure zu der Isocrotonsäure*) ermittelt hat mit den von uns hier aufgeführten Beobachtungen, so kann man nicht verkennen, dafs Angelicasäure und Isocrotonsäure in ihrem Verhalten zu der Unterchlorigsäure eine gewisse Uebereinstimmung zeigen : beide bilden durch Verbindung mit HOCl β-Chloroxysäuren, welche den mehr beständigen Verbindungen, d. h. der Tiglinsäure bezw. der normalen Crotonsäure entsprechen. Daneben bilden sie noch je eine andere Chloroxysäure, welche bei der Angelicasäure ohne jeden Zweifel, bei der Isocrotonsäure zweifelhaft, als Derivat

*) Diese Annalen **234**, 221.

Digitized by Google

von weniger beständiger Form angenommen werden kann. Für die Angelicasäure wird dies dadurch bewiesen, dafs die betreffende Chloroxysäure durch Vermittlung der Glycidsäure in eine neue Chloroxysäure übergeführt werden kann, welche ein unzweifelhaftes Derivat der Angelicasäure ist; für die Isocrotonsäure ist dieser Fall nicht zu beobachten : die ihr entsprechende flüssige Chloroxysäure wird über die Glycidsäure in die gleiche β-Chloroxysäure übergeführt, welche auch aus der Crotonsäure entsteht; diese Thatsache erweckt die Vermuthung, die flüssige Chloroxysäure selbst möchte ein β-Chloroxyderivat der Crotonsäure sein, welche durch eine kleine Verunreinigung am Krystallisiren verhindert wird. Jedenfalls verläuft die Addition der Unterchlorigsäure zu der Angelica- und zu der Isocrotonsäure in ähnlicher Weise. Ganz anders steht es mit der Einwirkung von Unterchlorigsäure auf andere ungesättigte Säuren. Hier ist einer grofsen Mannigfaltigkeit zu begegnen : einerseits treffen wir Fälle ausschliefslicher Bildung von β-Chloroxysäure (Methacrylsäure)*), andererseits entstehen hauptsächlich α-Chloroxysäuren (Crotonsäure**)), und zwischen ihnen stehen andere ungesättigte Säuren, die ein Gemisch von α- und β-Chloroxysäuren liefern. Wir kommen zu der Folgerung, dafs die Art der Anlagerung von HOCl fast ausschliefslich von der individuellen Natur der ungesättigten Säure bestimmt ist.

Eine ganz andere Ansicht ist über diesen Gegenstand von A. Michael in seiner unlängst erschienen Abhandlung ***)

*) Diese Annalen **234**, 211.

) Diese Annalen **234, 198. Nach unseren letzten Versuchen entstehen aus der Crotonsäure aufser der α-Chloroxybuttersäure auch Spuren von β-Chloroxybuttersäure, deren Anwesenheit wir durch das Zerfallen des Natronsalzes constatiren konnten; wir haben bemerkt, dafs dabei Spuren von Propylaldehyd gebildet werden. Die Menge des Aldehyds aus 10 g des durch Verbindung der unterchlorigen Säure mit Crotonsäure erhaltenen Rohproductes war jedoch so unbedeutend, dafs wir nicht im Stande waren, aus ihm eine für die Analyse genügende Menge von Propionsäure zu bekommen.

***) Journ. f. prakt. Chem. [2] **40**, 173.

Digitized by Google

entwickelt worden. Da diese Abhandlung die Untersuchungen des Einen von uns berührt, erlauben wir uns einige Thatsachen bezüglich der Addition von Unterchlorigsäure zu ungesättigten Säuren aufzuführen. Aus der Acrylsäure werden hierbei zwei Chloroxysäuren erhalten — in gröfserer Menge die β-Chlor-α-oxypropionsäure, in geringerer die α-Chlor-β-oxypropionsäure. Die Structur der letzteren ist durch die Reduction derselben zur Hydracrylsäure bewiesen. Michael mifst diesem Argument nicht den genügenden Werth bei und erklärt, um die von ihm aufgestellte Regel aufrecht zu halten, die Säuren für alloïsomer. Bei der Verbindung der Unterchlorigsäure mit Crotonsäure wird eine α-Chlor-β-oxybuttersäure erhalten, deren Structur dadurch bewiesen ist, dafs sie bei Einwirkung von Schwefelsäure in α-Chlorcrotonsäure *) übergeht; da aber die Bildung einer Säure von solcher Structur mit der Michael'schen Regel im Widerspruche steht, so zieht Michael diese Bildung der α-Chlorcrotonsäure in Zweifel **) und erklärt die Säure für alloïsomer mit der β-Chloroxysäure.

Dasselbe Verhalten zu Thatsachen ist in den Ansichten von Michael bei seiner Besprechung der Chlorcitramalsäure zu bemerken. Die Chlorcitramalsäure, die durch Addition von HOCl zu der Citraconsäure erhalten wird, mufs eine α-Chlor-β-oxysäure sein von der Formel :

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ COH\text{-}COOH, \\ | \\ CHCl\text{-}COOH \end{array}$$

denn bei einer anderen Formel ist ihr Uebergang in Chlorcitraconsäure ***) bei der Destillation nicht zu verstehen; Michael aber hält die Säure für eine β-Chloroxysäure :

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CCl\text{-}COOH, \\ | \\ CHOH\text{-}COOH \end{array}$$

*) Diese Annalen **234**, 200.
**) a. a. O. S. 176, Anmerk. 2.
***) Journ. f. prakt. Chem. [2] **6**, 73.

Digitized by Google

indem er sich auf ihre Reduction zu Citramalsäure stützt, welche seiner Ansicht nach eine α-Oxysäure ist. Da jedoch die Structur der Citramalsäure eine noch nicht gelöste Frage ist, kann ihre Bildung als Argument für eine Structurformel der Chloroxysäure nicht dienen.

Die andere Chloroxysäure, welche sich bei Addition von HCl zu der Glycidsäure (Oxycitraconsäure) bildet *), ist mit der eben besprochenen isomer und mufs die Structur :

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CCl\text{-}COOH \\ | \\ CHOH\text{-}COOH \end{array}$$

besitzen. Michael erkennt ihr diese Formel zwar gleichfalls zu, hält sie jedoch für alloïsomer mit der vorigen Chloroxysäure, weil sie bei der Reduction die nämliche Citramalsäure **) liefert, wie die isomere Chloroxysäure. Die Entstehung dieser Citramalsäure kann jedoch durch eine vorhergehende Bildung der Glycidsäure und Reduction der letzteren erklärt werden, denn die Reaction wird in alkalischer Lösung durch Natriumamalgam ausgeführt; berücksichtigt man noch, dafs die Chloroxysäure aus der Glycidsäure bei der trockenen Destillation sich ganz anders verhält als die isomere ***), so werden wir zum Schlusse kommen, dafs es unmöglich ist sie für alloïsomer zu halten.

Michael glaubt, dafs die Addition der Unterchlorigsäure zu den ungesättigten Säuren der allgemeinen Regel unterliege : das Chlor lagert sich an das am meisten und das Hydroxyl an das am wenigsten positive Kohlenstoffatom.

Auf Grund aller früher bewiesenen Thatsachen über die mannigfaltige Addition der Unterchlorigsäure müssen wir dieser Regel die Anerkennung versagen.

Odessa, Universität.

*) Journ. f. prakt. Chem. [2] **11**, 443.
) Daselbst [2] **11, 447.
***) Daselbst [2] **11**, 450.

(Geschlossen am 1. März 1890).

Digitized by Google

Ueber die Einwirkung von Chlor auf Chinonoxime (Nitrosophenole);

von *Th. Zincke.*

Erste Mittheilung.

(Aus dem chemischen Institut zu Marburg.)

(Eingelaufen den 10. Februar 1890.)

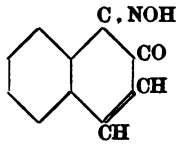
Die interessanten Resultate, welche bei einer Reihe von Arbeiten über die Einwirkung von Chlor auf *Chinone, Phenole* und *Amidophenole* erhalten worden sind, legten den Wunsch nahe, auch das Verhalten der sogenannten *Nitrosophenole* oder *Chinonoxime* gegen Chlor kennen zu lernen. Bekanntlich verhalten sich diese Verbindungen bei einzelnen Reactionen genau so als seien sie Nitrosophenole — NO und OH enthaltend, während sie bei anderen so reagiren, als enthielten sie neben einem Carbonyl die Gruppe C=NOH, demnach so als seien sie Derivate von Chinonen oder Diketonen.

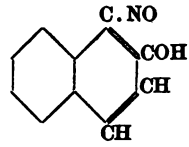
Welche dieser beiden Naturen unter dem Einflufs von Chlor zur Geltung kommen würde, liefs sich natürlich nicht voraussehen, wohl aber konnte man die Resultate für den einen oder den anderen Fall mit einiger Sicherheit vorhersagen.

Ueberwiegt wie bei den meisten anderen Reactionen auch hier die Chinonnatur, so wird die Einwirkung aller Wahrscheinlichkeit nach ähnlich verlaufen, wie bei denjenigen Chinonen, von welchen sich die betreffenden Oxime ableiten, tritt dagegen die Phenolnatur in den Vordergrund, so darf man die Bildung interessanter Ketochloride erwarten.

Als Beispiel für das Gesagte mag das α-Oxim des β-Naphtochinons (α-Nitroso-β-Naphtol) dienen, für welches man die Formeln

Digitized by Google

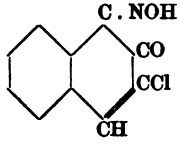




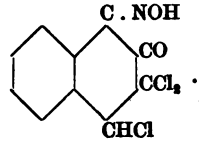
aufstellen kann.

Entspricht das Verhalten desselben der ersten Formel, so wird eine eintretende Reaction wahrscheinlich ebenso verlaufen wie beim β-Naphtochinon, es wird zunächst ein Substitutionsproduct entstehen und dann Addition von Halogen stattfinden :

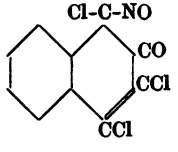
I.

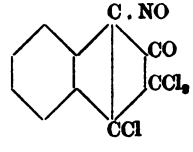


II.



Kommt dagegen die durch die zweite Formel ausgedrückte Constitution zur Geltung, reagirt das Oxim wie ein Nitrosophenol, so kann zunächst ebenfalls Substitution stattfinden, ein oder auch beide Wasserstoffatome können ersetzt werden, dann aber mufs Bildung von Nitrosoketoderivaten eintreten, welche eigenartig constituirt sein können, je nachdem eine Aenderung in den Bindungsverhältnissen der Kohlenstoffatome eintritt oder nicht; die beiden folgenden Formeln geben die möglicherweise entstehenden Verbindungen wieder :





Grade der Umstand, dafs die Bildung derartiger Ketoverbindungen nicht von vornherein ausgeschlossen war, hat die nachstehenden Untersuchungen veranlafst; es ist indessen, wie ich gleich hervorheben will, bis jetzt keine Beobachtung gemacht worden, welche dafür spricht, dafs sich aus den

Digitized by Google

Oximen oder Nitrosophenolen durch Einwirkung von Halogen derartige Ketoverbindungen bilden können. Das Verhalten derselben ist durchaus das von Chinonderivaten; kleine Verschiedenheiten sind in dem Verhalten der einzelnen allerdings beobachtet worden, dieselben beruhen aber jedenfalls nur auf der verschiedenen Stellung der Oximgruppe gegenüber den anderen Atomen.

Zunächst hat sich die Untersuchung auf die leicht zugänglichen *Naphtochinonoxime* (Nitrosonaphtole) erstreckt, doch soll auch das *Benzochinon-* und das *Thymochinonoxim* (Nitrosophenol und Nitrosothymol) mit in den Kreis derselben gezogen werden.

Zum Abschlufs sind die Versuche mit dem *β-Naphtochinon-α-oxim* gelangt, welche Herr Schmunk ausgeführt hat; die Resultate sind zwar hinter den Erwartungen zurückgeblieben, bieten aber doch Einiges von Interesse dar.

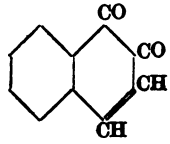
Einwirkung von Chlor auf β-Naphtochinon-α-oxim;

von *L. Schmunk.*

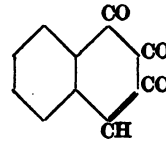
Ueber die Einwirkung von Chlor auf das β-Naphtochinon-α-oxim liegen noch keine Versuche vor, wohl aber hat Brömme die Einwirkung von Brom auf die genannte Verbindung einer Untersuchung unterworfen; einzelne der von Brömme ausgeführten Versuche habe ich wiederholt und komme ich am Schlufs der Abhandlung auf dieselben zurück.

Aus meinen Versuchen ergiebt sich, dafs die Einwirkung von Chlor in anderer Weise verläuft, wie die des Broms; während sich das letztere nach Brömme's Versuchen direct an das Oxim addirt, wirkt das Chlor zunächst substituirend ein, ein Wasserstoffatom wird ersetzt und erst dann findet Addition von 1 Mol. Chlor statt; das Oxim verhält sich also genau so wie das β-Naphtochinon, welches in erster Linie ein Monochlorderivat, dann ein Trichlorderivat liefert :

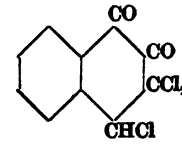
Digitized by Google



β-Naphtochinon

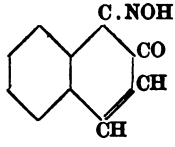


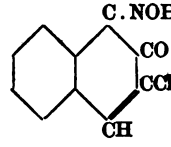
Chlor-β-Naphtochinon

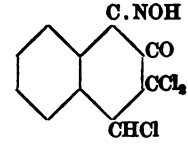


Trichlordiketohydronaphtalin.

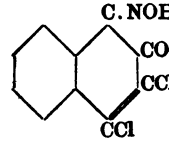
Ganz analoge Formeln wird man den Derivaten aus dem Oxim geben müssen; dasselbe verhält sich nicht wie ein Phenol, sondern wie ein Abkömmling des β-Naphtochinons:







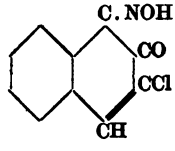
Im Gegensatz zu dem entsprechenden Naphtochinonderivat spaltet das Trichlorid des Oxims leicht Salzsäure ab und geht in ein Dichlor-β-naphtochinon-α-oxim:



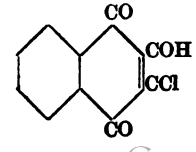
über.

Durch Einwirkung von Alkali läfst sich eine Spaltung der Dichlor- und der Trichlorverbindung nicht erreichen, eine Ueberführung der gechlorten Oxime in Inden- resp. Hydrindenabkömmlinge war nicht möglich; das Vorhandensein der Oximgruppe N.OH an Stelle von Sauerstoff verhindert also vollständig die Spaltung des einen Naphtalinringes.

Interessant ist das Verhalten des *Monochlor-* und *Dichloroxims* gegen Säuren; wird die Monochlorverbindung in Eisessiglösung mit concentrirter Salzsäure gekocht, so geht sie in *Chloroxy-α-naphtochinon* über:

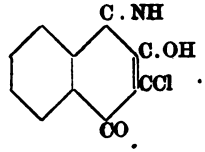


giebt



Digitized by Google

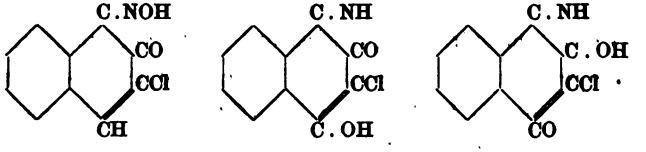
Ein gleiches Resultat wird erhalten, wenn man an Stelle von Salzsäure concentrirte Schwefelsäure anwendet und einige Zeit kocht; erhitzt man aber weniger stark — vorsichtiges Erwärmen im Wasserbad genügt — so geht die Reaction nicht so weit, man erhält ein Zwischenproduct, welches seinem ganzen Verhalten nach nichts anderes sein kann als ein *Imid* des *Chloroxy-α-naphtochinons*:



Dieses Imid geht sowohl durch Säuren als auch durch Alkalien unter Abspaltung von Ammoniak sehr leicht in Chloroxy-α-naphtochinon über.

Die Bildung dieses Zwischenproductes zeigt deutlich, dafs der Uebergang des Oximderivates in das Chloroxynaphtochinon nicht so erfolgt, dafs die Gruppe N . OH sich gegen Sauerstoff austauscht und intermediär ein *Chlor-β-naphtochinon* entsteht, aus welchem dann leicht Chloroxy-α-naphtochinon sich bilden könnte *).

Was die Entstehung des Imids aus dem gechlorten Oxim angeht, so läfst sich dieselbe durch eine Verschiebung des Sauerstoffs oder wohl richtiger durch einen Austausch von OH gegen H und darauf folgende Umlagerung erklären:



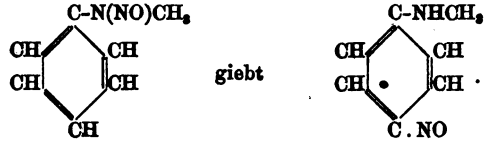
Es entsteht also zunächst ein *Oxy-imid* des *β-Naphtochinons*, welches aber sofort in das beständige *α-Naphto-*

*) Das Chlor-β-naphtochinon giebt z. B. schon beim Kochen mit Alkohol β-Chloroxy-α-naphtochinon (Zincke und Kegel).

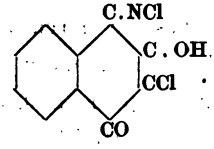
Digitized by Google

chinonderivat übergeht. Nach verschiedenen Beobachtungen von Zincke scheinen derartige β-Verbindungen nicht zu existiren, denn wo sie sich bilden konnten, wurde stets die isomere α-Verbindung erhalten.

Für die obige Reaction fehlt es übrigens nicht an Analogien. Man kann sie z. B. vergleichen mit dem Uebergang der Chlorstickstoffverbindung C_6H_5–NCl–$COCH_3$ in p-Chloracetanilid C_6H_4Cl–NH–$COCH_3$, welche Bender*) beobachtete oder mit der Umlagerung von Nitrosoaminen in Nitrosobenzolderivate; wie Fischer und Hepp**) fanden, geht das Phenylmethylnitrosamin leicht in p-Nitrosomethylanilin über :



Behandelt man das *Dichloroxim* in derselben Weise wie das Monochlorderivat, so wird es nicht verändert, was leicht verständlich ist, da kein Wasserstoffatom mehr vorhanden ist, welches sich gegen OH austauschen könnte. Würde die Reaction eingetreten sein, so hätte sie zu einem Oxychlorimid führen müssen :



Reine concentrirte Schwefelsäure wirkt dagegen auf das Dichloroxim ein, es entweicht Salzsäure und es entsteht eine in Alkalien lösliche Verbindung $C_{10}H_6NClO_3$ nach der Gleichung :

$$C_{10}H_5Cl_2NO_2 + H_2O = C_{10}H_6NClO_3 + HCl.$$

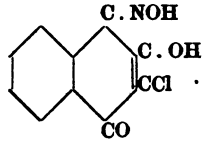
Das Verhalten der Verbindung sprach für das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe und da ein Imid augenscheinlich nicht

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 2272.

) Daselbst **19, 2991.

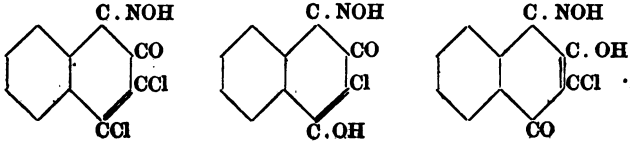
Digitized by Google

vorlag, so konnte dieselbe eigentlich nur ein *Oxim* des *Chloroxynaphtochinons* sein :



Dieser Körper, welcher später auch von Kostanecki*) dargestellt und beschrieben worden ist, war damals noch nicht bekannt; um Irrthümer in unserer Interpretation zu vermeiden, mufsten wir ihn aus dem Chloroxynaphtochinon darzustellen versuchen; dies gelingt in der That sehr leicht, wenn man in alkalischer Lösung**) überschüssiges Hydroxylamin darauf einwirken läfst. Die erhaltene Verbindung stimmte ganz mit der unsrigen aus dem Dichloroxim überein, und ist die Constitution dieser letzteren damit sicher festgestellt worden.

Die Bildung erfolgt jedenfalls in der Weise, dafs zunächst durch Austausch von Cl gegen OH ein Derivat des β-Naphtochinons entsteht, welches sich dann in das α-Derivat umlagert :



Weitere Versuche bezogen sich auf die Ueberführung der gechlorten Oxime in *Nitronaphtolderivate*; dieselbe ist nicht gelungen, bei der Behandlung mit Salpetersäure trat zwar Einwirkung ein, dieselbe führte aber nicht zu den erwarteten Verbindungen, es entstanden vielmehr *Naphtochinonderivate.* Sehr glatt gelingt auf diese Weise die Ueberführung des Dichloroxims in Dichlor-β-naphtochinon; bei dem Monochloroxim bilden sich stets viel harzige Nebenproducte und die Reinigung des entstandenen Monochlor-β-naphtochinons

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 1344.

) Auwers, daselbst **22, 604.

Digitized by Google

ist in Folge dessen recht schwierig, bei dem Trichloroxim endlich, welches Trichlordiketohydronaphtalin $C_6H_4\langle^{CO—CO}_{CClH—CCl_2}$ hätte liefern müssen, trat keine Einwirkung ein.

Die Reaction selbst kann durch die Gleichung:

$$C_6H_4\langle^{C.NOH-CO}_{CCl=CCl} + NO_2OH = C_6H_4\langle^{CO—CO}_{CCl=CCl} + 2NO + H_2O$$

ausgedrückt werden, und unterliegt es wohl keinem Zweifel, dafs andere Nitrosophenole sich ähnlich verhalten werden.

Analoge Reactionen bei Nitrosoverbindungen R–CO–C(NOH)–R sind schon früher von Claisen und seinen Schülern beobachtet worden, welche dieselben durch Einwirkung von Amylnitrit in Diketone R–CO–CO–R überführen konnten; bei dieser Reaction wird Stickoxydul frei. Neuerdings haben Claissen und Manasse*) salpetrige Säure zu demselben Zweck benutzt und so den Nitrosocampher in ein Diketon (Campherchinon) übergeführt; sie sprechen bei dieser Gelegenheit die Absicht aus, das Verhalten der Nitrosophenole (Chinonoxime) in gleicher Richtung zu untersuchen und haben wir deshalb vorläufig keine weiteren Versuche angestellt.

Die günstigen Resultate, welche die genannten Chemiker mit salpetriger Säure (Essigsäure und Natriumnitrit) erhielten, veranlafsten uns, Monochloroxim und Trichloroxim in derselben Weise zu behandeln, das Ergebnifs war aber dasselbe wie bei Anwendung von Salpetersäure.

Experimenteller Theil.

Monochlor-β-naphtochinon-α-oxim,

$$C_6H_4\langle^{C(NOH)-CO}_{CH=CCl}.$$

Bei der Darstellung dieser Verbindung arbeitet man am besten mit einer abgewogenen Menge von Braunstein (auf

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 530.

Digitized by Google

5 g Naphtochinonoxim 3 g 90procentigen Braunstein); das Oxim wird in der 7 bis 8fachen Menge Chloroform gelöst und das Chlor unter guter Kühlung eingeleitet, dann wird verschlossen und über Nacht stehen gelassen; freies Chlor ist jetzt nicht mehr vorhanden und ein grofser Theil des entstandenen Chloroxims hat sich in rothen kleinen Nadeln abgeschieden, welche abfiltrirt und mit etwas Alkohol gewaschen werden. Die im Chloroform gelöst bleibende Menge kann nur schwierig rein erhalten werden, da beim Abdunsten des Chloroforms meistens Verharzung eintritt, durch Zusatz von etwas Alkohol vor dem Verdunsten kann man derselben einigermafsen vorbeugen.

Das ausgeschiedene Chloroxim läfst sich leicht durch Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol reinigen; es bildet schöne gelbrothe Nadeln, welche unter starkem Aufschäumen bei 167 bis 168° schmelzen; in Alkohol, Eisessig, Chloroform und Benzol ist es in der Hitze leicht löslich; kohlensaures Natron und Natronlauge verwandeln es in grünes Natriumsalz. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich in der Kälte mit rother Farbe auf; beim Verdünnen mit Wasser fällt es unverändert aus.

I. 0,2330 g lieferten 0,4886 CO_2 und 0,0632 H_2O.
II. 0,2248 g „ 0,1518 AgCl.
III. 0,2452 g „ 16 cbcm Stickstoff bei 9° und 750 mm Druck.

	Berechnet für $C_{10}H_6ClNO_2$		Gefunden		
			I.	II.	III.
C_{10}	119,70	57,82	57,18	—	—
H_6	6,00	2,89	3,01	—	—
Cl	35,37	17,09	—	16,70	—
N	14,01	6,77	—	—	7,74
O_2	31,92	15,41	—	—	—

Das *Natriumsalz*, $C_{10}H_5ClONONa$, läfst sich leicht in reinem Zustande darstellen; man löst das Chloroxim in heifsem Alkohol und fügt die berechnete Menge von Natronhydrat in alkoholischer Lösung hinzu; die Flüssigkeit nimmt eine tief

Digitized by Google

grüne Färbung an und beim Erkalten krystallisirt das Natriumsalz in grünen glänzenden Blättchen, welche in Wasser, sowie in verdünntem Alkohol ziemlich löslich sind. Mit den Salzen der schweren Metalle giebt das Natriumsalz gefärbte Niederschläge. Zur Analyse wurde das Natriumsalz im Vacuum getrocknet.

0,2028 g lieferten 0,0631 Na_2SO_4.

	Berechnet für $C_{10}H_5ClONONa$	Gefunden
Na	10,04	10,08.

Verhalten gegen Salzsäure. Ueberführung in Chloroxynaphtochinon. — Diese Reaction vollzieht sich am leichtesten in essigsaurer Lösung. Man löst das gechlorte Oxim in der ausreichenden Menge von Eisessig in der Wärme auf, setzt etwa ein Drittel des Volumens concentrirter Salzsäure zu und kocht nun einige Zeit am Rückflufskühler. Beim Erkalten der Flüssigkeit krystallisirt ein Theil des entstandenen Chloroxynaphtochinons heraus, der Rest kann durch vorsichtigen Zusatz von Wasser ausgefällt werden. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heifsem Eisessig wird die Verbindung gereinigt; sie schmilzt dann bei 214 bis 215° und zeigt alle Eigenschaften des Chloroxynaphtochinons; in kohlensaurem Natron war sie leicht löslich, mit Anilin gab sie in essigsaurer Lösung das charakteristische *Anilinsalz*, welches durch Alkalien und durch Mineralsäuren zerlegt werden kann.

0,1900 g lieferten 0,1306 AgCl.

	Berechnet für $C_{10}H_5ClO_3$	Gefunden
Cl	17,00	16,99.

Der Verlauf der Reaction ist in der Einleitung besprochen worden.

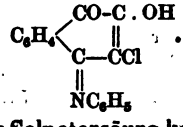
Verhalten gegen Salpetersäure. Ueberführung in Chlor-β-naphtochinon. — Eine auch nur einigermafsen glatte Umwandlung des Chloroxims in Chlor-β-naphtochinon ist nicht gelungen, stets bilden sich in reichlicher Menge harzige Pro-

Digitized by Google

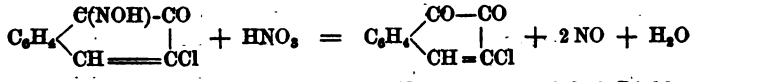
ducte, von welchen das Chlor-β-naphtochinon nur schwierig befreit werden kann. Der Grund hierfür liegt wohl in dem Verhalten des Chlor-β-naphtochinons selbst, welches verhältnifsmäfsig leicht verharzt und sich verändert.

Die Oxydation wird in gelinder Wärme in essigsaurer Lösung mit Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht vorgenommen, doch mufs ein gröfserer Ueberschufs des Oxydationsmittels vermieden werden; man fällt dann mit Wasser aus, entfernt einen Theil der harzigen Producte durch eine Mischung von Aether und Benzin, löst den Rückstand in Chloroform und läfst nach Zusatz von Benzin verdunsten; die ausgeschiedene feste Substanz wird abgepreſst und noch einige Mal in derselben Weise behandelt.

Völlig rein war das so erhaltene *Chlor-β-naphtochinon* nicht, der Schmelzpunkt lag zu niedrig, aber das Verhalten der Verbindung zeigt, dafs der genannte Körper vorliegt; mit Alkali übergossen trat langsam Lösung ein, beim Ansäuern schied sich das gewöhnliche Chloroxynaphtochinon aus, mit Anilin entstand in essigsaurer Lösung das charakteristische, in Alkali lösliche *Chloroxy-naphtochinonanilid*:



Die Einwirkung der Salpetersäure kann durch die Gleichung:



ausgedrückt werden. (Vergl. die Einleitung und bei Dichloroxim.)

Einwirkung von Schwefelsäure. Ueberführung in Chloroxy-α-naphtochinonimid. — Erhitzt man das *Monochlor-β-naphtochinon-α-oxim* in essigsaurer Lösung mit Schwefelsäure zum Sieden, so geht es rasch in Chloroxynaphtochinon über, läfst man die Temperatur aber nicht über 80 bis 90° steigen,

Digitized by Google

so geht die Umwandlung nicht so weit und man erhält das *Imid* des *Chloroxynaphtochinons*.

Man löst das Chloroxim in ausreichend Essigsäure in gelinder Wärme auf, setzt $^1/_8$ des Volumens an concentrirter Schwefelsäure zu und erwärmt nun auf dem Wasserbade, bis eine kleine Probe beim Verdünnen mit Wasser einen tief braunrothen Niederschlag giebt; wird zu lange erhitzt, so entsteht auch hier schliefslich nur Chloroxynaphtochinon. Das durch Ausfällen mit Wasser erhaltene Product wird durch Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol oder heifser Essigsäure gereinigt; es bildet schmutzig braunrothe kleine Krystallnadeln, welche unter starker Zersetzung bei 179 bis 180° schmelzen, in Aether und Benzin ist es schwer löslich, etwas leichter in Benzol.

Die Analyse führte zu der Formel $C_{10}H_6NO_2Cl$, die Verbindung hat also dieselbe Zusammensetzung wie das angewandte Chloroxim.

I. 0,1826 g gaben 0,3817 CO_2 und 0,0497 H_2O.
II. 0,1660 g „ 0,1114 AgCl.
III. 0,2561 g „ 15,8 cbcm Stickstoff bei 10° und 746 mm Druck.

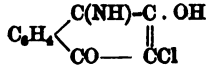
	Berechnet für $C_{10}H_6ClNO_2$		Gefunden		
			I.	II.	III.
C_{10}	119,70	57,82	57,01	—	—
H_6	6,00	2,89	3,08	—	—
N	14,01	6,77	—	7,25	—
Cl	35,37	17,09	—	—	16,59
O_2	31,92	15,41	—	—	—

Kohlensaures Natron löst die Verbindung in der Kälte mit braunrother Farbe auf, ohne dafs Zersetzung eintritt, beim Erhitzen der Lösung macht sich bald Ammoniakgeruch bemerkbar; ebenso wirkt Natronlauge, nur energischer; beim Zusammenreiben mit gebranntem Kalk wird ebenfalls Ammoniak frei; auch durch Kochen mit Salzsäure wird die Abspaltung

Digitized by Google

von Ammoniak herbeigeführt, in allen diesen Fällen ist das Reactionsproduct Chloroxynaphtochinon, welches nach dem Reinigen bei 214 bis 215° schmolz.

Diese Versuche beweisen wohl, dafs die Verbindung eine Oximgruppe nicht mehr enthalten kann, der Stickstoff mufs als Ammoniakrest vorhanden sein; aufserdem ist jedenfalls noch eine Hydroxylgruppe zugegen, da die Verbindung sonst nicht in kohlensaurem Natrium löslich sein könnte, ihre Constitution wird daher durch die Formel:

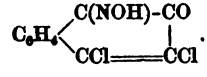


ausgedrückt werden müssen, sie ist *Chloroxy-α-naphtochinonimid*, also ein Substitutionsproduct des sogenannten Oximidonaphtols von Graebe und Ludwig.

Die Bildung einer solchen Verbindung aus einem Oxim erscheint auf dem ersten Blick befremdend, wie aber in der Einleitung auseinander gesetzt worden ist, sind ähnliche Reactionen bereits mehrfach beobachtet worden.

Beim Behandeln des Chloroxims mit Salzsäure entsteht jedenfalls auch das Imid, nur wird es hier rasch weiter verwandelt und konnte deshalb nicht nachgewiesen werden.

Dichlor-β-naphtochinon-α-oxim,



Auf directem Wege läfst sich diese Verbindung nicht erhalten; man mufs das Monochlorderivat zunächst durch Addition in die Trichlorverbindung überführen und dieser dann Chlorwasserstoff entziehen. Man löst das Trichloroxim in Methylalkohol, kühlt die Lösung gut ab und setzt nun concentrirte Kalilauge in geringem Ueberschufs hinzu; das Kalisalz der Dichlorverbindung scheidet sich in feinen grünen Nadeln aus, welche abgesaugt und mit etwas Methylalkohol

Digitized by Google

ausgewaschen werden. Durch Anreiben mit einem Ueberschufs verdünnter Salzsäure wird das Kalisalz zersetzt und das Dichloroxim nach dem Auswaschen aus heifsem Eisessig umkrystallisirt.

Das *Dichlor-β-naphtochinon-α-oxim* krystallisirt in schönen glänzenden goldgelben Nadeln, welche bei 165 bis 166° unter Zersetzung schmelzen, in heifsem Eisessig, heifsem Alkohol, Benzol und Chloroform ist es ziemlich leicht löslich. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich in der Kälte mit rother Farbe ohne Veränderung auf, beim Erwärmen findet Abspaltung von Salzsäure statt und es entsteht das Oxim des Chloroxynaphtochinons; von Salpetersäure wird es zu Dichlor-β-naphtochinon oxydirt.

In verdünntem kohlensaurem Natron oder Kali löst sich das Dichloroxim mit grüner Farbe, bei Anwendung concentrirter Lösung scheidet sich Natrium- bezw. Kaliumsalz aus.

Mit den Salzen der schweren Metalle geben Lösungen des Natrium- oder Kalisalzes Niederschläge.

I. 0,158 g gaben 0,287 CO_2 und 0,0305 H_2O.
II. 0,1647 g „ 0,194 AgCl.
III. 0,2790 g „ bei 10° und 747 mm Druck 15 cbcm Stickstoff.

	Berechnet für $C_{10}H_5Cl_2ONOH$		Gefunden		
			I.	II.	III.
C_{10}	119,70	49,59	49,53	—	—
H_5	5,00	2,07	2,14	—	—
Cl_2	70,74	29,32	—	29,13	—
N	14,01	5,80	—	—	6,32
O_2	31,92	13,22	—	—	—

Verhalten gegen Salpetersäure. Ueberführung in Dichlor-β-naphtochinon. — Die Einwirkung der Salpetersäure verläuft hier ungleich glatter als bei dem Monochloroxim, die Reindarstellung des entstehenden *Dichlor-β-naphtochinons* bietet keine Schwierigkeiten. Man löst das Dichlornaphtochinonoxim (2 bis 3 g) in heifser Essigsäure und setzt vor-

Digitized by Google

sichtig einige Tropfen Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht hinzu, die Reaction tritt sofort ein, die Flüssigkeit schäumt auf, und rothbraune Gase entweichen; läfst die Einwirkung nach, so erhitzt man bis keine Gasentwickelung mehr zu beobachten ist, fügt noch einige Tropfen Salpetersäure zu und giefst, wenn diese keine Reaction mehr hervorrufen, in kaltes Wasser, andernfalls mufs man noch eine kurze Zeit mit dem Erhitzen fortfahren. Der rothe krystallinische Niederschlag wird nach dem Trocknen aus heifsem Benzol oder Chloroform unter Zusatz von etwas Benzin umkrystallisirt. Man erhält schöne rothe Krystalle — Tafeln oder dicke Nadeln — deren Schmelzpunkt bei 184 bis 185° lag, während bei dem aus α-Amido-β-naphtol dargestellten Präparat 184° gefunden wurde; in Zusammensetzung und Verhalten stimmte die erhaltene Verbindung ganz mit dem Dichlor-β-naphtochinon von Zincke überein.

0,1849 g lieferten 0,2313 AgCl.

	Berechnet für $C_{10}H_4Cl_2O_2$	Gefunden
Cl	31,27	30,93.

In Natronlauge löste sich das erhaltene Product farblos auf, und die angesäuerte Lösung gab, mit etwas Chromsäure versetzt und schwach erwärmt, sofort Abscheidung der charakteristischen Nadeln des Dichlorketoindens $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\CCl\end{matrix}\right\rangle CCl$, während in der essigsauren Lösung auf Zusatz von Anilin Chloroxynaphtochinonanilid (vergl. bei Monochlornaphtochinonoxim) entstand.

Ueber die Identität des Oxydationsproductes aus Dichlor-β-naphtochinoxim mit Dichlor-β-chinon kann danach kein Zweifel aufkommen. Der Verlauf der Reaction wird in derselben Weise ausgedrückt werden können, wie beim Monochloroxim, doch entstehen neben dem Stickoxyd jedenfalls auch die höheren Oxyde des Stickstoffs.

Digitized by Google

Einwirkung von Schwefelsäure. Ueberführung in β-Chloroxy-α-naphtochinonoxim. — Von Schwefelsäure wird das Dichloroxim weniger leicht angegriffen als das Monoderivat, man kann es in essigsaurer Lösung mit Schwefelsäure kochen, ohne dafs Einwirkung stattfindet, diese tritt erst ein, wenn mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt wird, es entwickelt sich dann Salzsäure, der etwas schweflige Säure beigemengt ist, während das Dichloroxim $C_{10}H_5Cl_2NO_2$ in eine Verbindung $C_{10}H_6ClNO_3$ übergeht.

Die besten Resultate werden erhalten, wenn das Dichloroxim in der Kälte in Schwefelsäure aufgelöst und diese Lösung dann auf dem Wasserbade so lange erwärmt wird, als noch Entwicklung von Salzsäuregas stattfindet. Man läfst dann erkalten, giefst in kaltes Wasser und krystallisirt den ausgewaschenen und getrockneten Niederschlag aus verdünntem heifsem Alkohol um.

Die Verbindung bildet lange, schöne, goldgelbe Nadeln, welche unter starker Zersetzung bei 187 bis 188° schmelzen; in Alkohol, Aether und Eisessig ist sie leicht löslich, schwerer in Benzin, auch von kochendem Wasser wird sie gelöst. In ihrem Verhalten gleicht die Verbindung einem Oxychinon, sie löst sich leicht mit rothbrauner Farbe in kohlensaurem Natron, giebt aber mit Anilin keine Verbindung.

I. 0,1363 g gaben 0,268 CO_2 und 0,0437 H_2O.
II. 0,1635 g „ 0,320 „ „ 0,0465 „
III. 0,1535 g „ 0,0983 AgCl.
IV. 0,2457 g „ 12,7 cbcm Stickstoff bei 9° und 751 mm Druck.

	Berechnet für $C_{10}H_6ClNO_3$		Gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C_{10}	119,70	53,69	53,62	53,38	—	—
H_6	6,00	2,69	3,57	3,16	—	—
Cl	35,37	15,86	—	—	15,83	—
N	14,01	6,28	—	—	—	6,14
O_3	47,88	21,47	—	—	—	—

Digitized by Google

Eine Verbindung $C_{10}H_6ClNO_3$, welche auf die angegebene Weise aus dem Oxim $C_6H_4\begin{cases}C(NOH)-CO\\CCl=\!=\!=CCl\end{cases}$ entsteht, mufs an Stelle von 1 At. Cl die OH-gruppe aufgenommen haben und wird man auch nicht in Zweifel sein, welches der beiden Chloratome eliminirt wird, es ist jedenfalls das in der α-Stellung befindliche; fraglich kann es aber sein, ob die so entstehende Oxyverbindung eines β-Naphtochinonderivates bestehen bleibt oder sich in die isomere α-Chinonverbindung umlagert. Der Versuch hat ergeben, dafs das letztere der Fall ist, wir haben dieselbe Verbindung aus dem Chloroxynaphtochinon $C_6H_4\begin{cases}CO-C.OH\\CO-CCl\end{cases}$ darstellen können und damit die oben gegebene Formel bewiesen.

β-Chloroxy-α-Naphtochinonoxim aus Chloroxy-α-Naphtochinon.

Die Ueberführung des Chloroxynaphtochinons in das Oxim gelingt sehr leicht, wenn man dasselbe in alkalischer Lösung mit einem grofsen Ueberschufs von salzsaurem Hydroxylamin behandelt, wie dieses inzwischen auch von Kostanecki*) gefunden worden ist; derselbe bezeichnet das betreffende Oxim als Monochlormononitrosonaphtoresorcin, eine Bezeichnung, welche wie uns scheinen will, die nahen Beziehungen zur α-Naphtochinonreihe nicht genügend hervortreten läfst.

Das auf obige Weise dargestellte Oxim krystallisirte aus heifsem verdünntem Alkohol in langen goldgelben Nadeln, welche bei 187 bis 188° schmolzen und sich durch nichts von dem aus Dichlor-naphtochinonoxim dargestellten Körper unterschieden.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 1342.

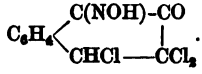
Digitized by Google

0,1554 g lieferten 0,097 AgCl.

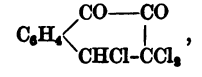
	Berechnet für $C_{10}H_6NClO_2$	Gefunden
Cl	15,83	15,43.

Kostanecki giebt einen besonderen Schmelzpunkt nicht an, sondern sagt nur, dafs die Verbindung sich bei 178° unter Gasentwicklung zersetze. Nach unseren Beobachtungen tritt bei dieser Temperatur noch keine Veränderung ein, erst bei 185° macht sich dieselbe bemerkbar, dann stellt sich aber bald Zusammenschmelzen und gleichzeitig heftiges Aufschäumen ein.

Trichlor-β-ketohydronaphtalin-α-oxim,



Diese Verbindung, welche sich sehr leicht beim Behandeln mit überschüssigem Chlor aus dem β-Naphtochinonoxim bildet, steht in naher Beziehung zu dem Endproduct der Chlorirung von β-Naphtochinon, dem Trichlordiketohydronaphtalin



es ist das Monoxim desselben, hat sich aber aus dieser Verbindung noch nicht darstellen lassen.

Die Chlorirung wird wie bei der Darstellung des Monochloroxims in Chloroformlösung vorgenommen, doch ist es nicht nöthig, das zuerst sich bildende Monochlorderivat abzuscheiden. Man löst das Oxim in etwa der 8fachen Menge Chloroform, kühlt gut ab und leitet so lange trocknes Chlor ein, bis die Flüssigkeit stark danach riecht, verschliefst und läfst über Nacht stehen. Der gröfste Theil des Trichlorids hat sich alsdann in weifsen Krystallnadeln abgeschieden, welche durch Umkrystallisiren aus einer Mischung von Benzol und Benzin leicht gereinigt werden können. Das in dem Chloro-

Digitized by Google

form gelöst bleibende Trichlorid ist nur schwierig in reinem Zustande zu gewinnen, läfst man das Chloroform einfach abdunsten, so bleibt ein harziger Rückstand, aus welchem nichts Krystallisirbares abgeschieden werden kann, setzt man aber vor dem Abdunsten etwas Benzin zu, so scheiden sich in der Regel krystallinische Krusten aus, welche noch etwas Trichlorid liefern.

Das Trichlor-β-ketohydronaphtalin-α-oxim krystallisirt aus Benzol-Benzin in weifsen Nadeln, welche bei 185 bis 186° unter Aufschäumen schmelzen, bei längerem Liegen an der Luft nehmen sie eine röthliche Farbe an. Von Alkohol, Chloroform und Eisessig wird das Trichlorid ziemlich leicht gelöst.

I. 0,1967 g lieferten 0,3075 CO_2 und 0,0481 H_2O.
II. 0,1945 g „ 0,3055 „ „ 0,0451 „
III. 0,2211 g „ 0,3410 AgCl.
IV. 0,1039 g „ 0,1598 „
V. 0,3255 g „ 13,5 cbcm Stickstoff bei 751 mm Druck und 11°.

	Berechnet für $C_{10}H_6Cl_3NO_2$		Gefunden				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C_{10}	119,70	43,13	42,64	42,86	—	—	—
H_6	6,00	2,16	2,71	2,32	—	—	—
Cl_3	106,11	38,20	—	—	38,02	38,09	—
N	14,01	5,04	—	—	—	—	4,89
O_2	31,92	11,46	—	—	—	—	—

Alkalien entziehen dem Trichlorid sehr leicht Chlorwasserstoff, es entsteht das oben beschriebene Dichlor-β-naphtochinonoxim, welches direct nicht zugänglich ist. Gegen Säuren ist das Trichlorid dagegen beständig, es gelang nicht, dasselbe in ähnlicher Weise umzuwandeln, wie die Dichlorverbindung; weder mit Schwefelsäure noch mit Salpetersäure war eine Einwirkung in dem gewünschten Sinne zu erzielen und auch salpetrige Säure (Natriumnitrit und Essigsäure) führt nicht zum Ziele, eine Umwandlung des Trichlorids in die zu Grunde

Digitized by Google

liegende Dichlorverbindung $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO—CO\\ \quad\quad\;\; |\\ CHCl—Cl_2\end{matrix}\right.$ ist bis jetzt nicht gelungen.

Vergleicht man die bei den Chlorderivaten des β-Naphtochinon-α-oxims gemachten Beobachtungen mit dem was Chr. Brömme*) bei der Untersuchung der Einwirkung von Brom auf dasselbe Oxim gefunden hat, so treten bemerkenswerthe Verschiedenheiten zu Tage, was uns veranlafst hat, einige Versuche von Brömme zu wiederholen und sind wir hierbei mehrfach zu anderen Resultaten gekommen.

Ein grofser Unterschied in dem Verhalten von Brom und Chlor liegt darin, dafs das Brom nicht substituirend wirkt, es addirt sich wie Brömme gefunden hat, direct an das Oxim und führt dasselbe in ein Dibromid über, welches aber leicht Bromwasserstoff abspaltet und dadurch in ein Substitutionsproduct übergeht:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(NOH)-CO\\ \quad\quad\quad\;\; |\\ CHBr—CHBr\end{matrix}\right. \qquad C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(NOH)-CO\\ \quad\quad\quad\;\; |\\ CH=\!=\!=CBr\end{matrix}\right. .$$

Dieses letztere gleicht in seinem Verhalten durchaus dem Monochlorderivat, welches oben beschrieben wurde**).

Aus beiden Bromverbindungen soll nun nach Brömme durch Kochen mit Eisessig und concentrirter Salzsäure ein *Bromnaphtochinon* vom Schmelzpunkt 200 bis 201° ent-

---

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 386.

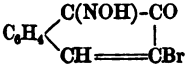
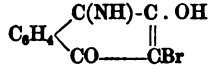
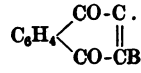
**) Das Monobromderivat addirt leicht 1 Mol. Chlor und geht dadurch in eine dem Trichlorketooxim entsprechende Dichlorbromverbindung über, welche unter Zersetzung bei 157 bis 158° schmolz und aus Benzol in kleinen Nadeln krystallisirte (gefunden 9,24 Cl und 46,22 Br, berechnet 9,28 Cl und 46,75 Br). Wird diese Verbindung mit Alkali behandelt, so tritt Bromwasserstoff aus und man erhält das oben beschriebene Dichloroxim, ein Chlorbromoxim liefs sich nicht erhalten.

Digitized by Google

stehen, welches durch Alkali in gewöhnliches *Bromoxynaphtochinon* (Schmelzp. 195°) übergeht.

Ein Bromnaphtochinon könnte nun aus den beiden Bromoximen dadurch entstehen, dafs das Dibromid zunächst Bromwasserstoff abgiebt und in das Monobromderivat übergeht, welches seinerseits die Oximgruppe gegen Sauerstoff austauscht. Ein derartig sich bildendes Bromnaphtochinon müfste aber der Formel : $C_6H_4\begin{<}{CO-CO}{CH=CBr}$ entsprechen, also identisch sein mit dem von Zincke aus β-Naphtochinon erhaltenen Bromderivat, was nach den Angaben von Brömme nicht der Fall sein kann. Derselbe trägt diesem Umstande auch Rechnung und hält es nicht für unmöglich, dafs ein *Brom-α-naphtochinon* vorläge, dessen Bildung allerdings vorläufig nicht zu erklären sei.

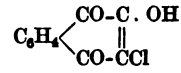
Nach den bei dem Chlorderivat gemachten Beobachtungen scheint aber ein directer Austausch der Oximgruppe gegen Sauerstoff nicht einzutreten, der Uebergang in ein Chinonderivat vielmehr nur unter vorheriger Bildung eines Oximids möglich zu sein und demnach hätte Brömme bei seinen Versuchen direct *Bromoxy-α-naphtochinon* oder falls die Salzsäure auf letzteres einwirkt, *Chloroxy-α-naphtochinon* erhalten müssen.

Da uns diese Verhältnisse interessirten, so haben wir die betreffenden Versuche wiederholt und zunächst das Dibromid des β-Naphtochinon-α-oxims, dann das Monobromderivat desselben in essigsaurer Lösung mit concentrirter Salzsäure erhitzt, das Resultat war in beiden Fällen das gleiche; wir erhielten eine röthliche Krystallmasse, welche aus Eisessig umkrystallisirt gelbe bei 214 bis 215° schmelzende

Digitized by Google

Krystallnädelchen lieferte, welche mit Leichtigkeit als *Chloroxynaphtochinon*



erkannt werden konnten.

I. 0,1784 g lieferten 0,3758 CO_2 und 0,047 H_2O.

II. 0,2007 g „ 0,1378 AgCl, dessen Reinheit durch Erhitzen im Chlorstrom nachgewiesen wurde, wobei keine Gewichtsabnahme eintrat.

	Berechnet für $C_{10}H_5ClO_2$	Gefunden I.	Gefunden II.
C_{10}	57,56	57,47	—
H_5	2,40	2,94	—
Cl	17,00	—	16,97.

Die Reaction verläuft also jedenfalls in der oben angedeuteten Weise, es entsteht zunächst Bromoxynaphtochinon, welches unter dem Einflufs von Salzsäure in Chloroxynaphtochinon übergeht. Wie leicht dieser Uebergang stattfindet, haben die Versuche von Zincke nnd Gerland gezeigt*), welche diese Umwandlung zuerst beobachtet haben.

Bei Anwendung von Schwefelsäure an Stelle von Salzsäure entsteht natürlich kein Chloroxynaphtochinon, sondern Bromoxynaphtochinon, welches durch seinen Schmelzpunkt (196 bis 197°) und seine Anilinverbindung (Anilinsalz) leicht und sicher erkannt wurde. Die Einwirkung von Schwefelsäure ist unter verschiedenen Bedingungen mehrfach wiederholt worden, weil wir hofften, das Zwischenproduct: Bromoxynaphtochinonimid zu erhalten, es ist dieses indessen nicht gelungen, die Reaction ging immer zu weit und das Product war stets Bromoxynaphtochinon.

Das oben erwähnte Bromnaphtochinon glaubt Brömme nun auch durch Einwirkung von Brom auf β-Naphtochinon-

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 3221.

Digitized by Google

α-oxim in Eisessiglösung in der Hitze erhalten zu haben. Auch diesen Versuch haben wir wiederholt, ohne das gewünschte Product erhalten zu können. Was wir bekamen, war ein nicht ganz reines Bromoxynaphtochinon. Durch Behandeln mit ungenügenden Mengen von Ammoniak wurde es in drei Fractionen getheilt, deren Schmelzpunkte zwischen 187 und 190° lagen und welche 30,70, 30,50 und 30,62 pC. Brom enthielten. Die letztere Bestimmung bezieht sich auf den Theil, welcher nicht in Lösung gebracht worden war, also jedenfalls etwa entstandenes Bromnaphtochinon enthielt, für welches sich 33,75 pC. Brom berechnen.

Nach unseren Erfahrungen ist also die Ueberführung von Brom-β-naphtochinonoxim in ein Bromnaphtochinon nicht möglich, und mufs Brömme einen Irrthum oder eine Verwechslung begangen haben. Letzteres erscheint nicht unwahrscheinlich, da nach ihm das isomere α-Naphtochinon-β-oxim ebenfalls das Bromnaphtochinon liefern soll und in der That unter gewissen Bedingungen einen bromhaltigen chinonartigen Körper giebt*).

*) Ich lasse die Einwirkung von Chlor und auch von Brom auf die beiden Oxime aus α-Naphtol jetzt durch Herrn Schmidt untersuchen und werden diese Versuche wohl die wünschenswerthe Aufklärung geben. *Th. Z.*

Digitized by Google

Untersuchungen aus dem agricultur-chemischen Laboratorium der Universität Göttingen.

(Eingelaufen den 16. Februar 1890.)

XII. Ueber die Abscheidung von krystallisirtem Rohrzucker aus dem Maiskorn;

von Dr. *J. H. Washburn* und *B. Tollens* *).

Die Frage, ob in den Getreide- und Maiskörnern *Zucker* und speciell *Rohrzucker* vorhanden ist oder nicht, ist im Laufe der Zeit verschieden beantwortet worden, und besonders war das Vorkommen des *Rohrzuckers im Mais* bisher zweifelhaft, denn bisher war es nicht gelungen, den Rohrzucker in Substanz aus den Maiskörnern herzustellen, und die Reactionen, auf welche gestützt man die Gegenwart von Rohrzucker annehmen konnte, waren auch als durch andere Stoffe als Rohrzucker bewirkt zu deuten, und hierzu gehören besonders die Reactionen der mit Mais hergestellten Auszüge auf Fehling'sche Lösung, wie sich aus dem Folgenden ergiebt.

Bekanntlich nimmt man im allgemeinen an, dafs, falls ein rechtsdrehender Pflanzenauszug nicht direct reducirt, wohl aber nach dem Erwärmen mit *sehr verdünnter* Salzsäure oder mit Essigsäure, der Auszug Rohrzucker enthalten kann, und dasselbe nimmt man an, wenn die ursprünglich vorhandene Reductionskraft durch Erwärmen mit den obigen Säuren ver-

*) Auszug aus der Inaug.-Diss. von J. H. Washburn (Göttingen 1889) und einer ausführlichen Abhandlung im Journ. f. Landw. **37**, 503 (1889).

**) Verschiedene Citate von Atrater, Portele und Anderen finden sich in der Original-Arbeit. Ferner führt König in seinem vortrefflichen Handbuche (Zusammensetzung d. menschl. Nahrungs- u. Genufsmittel, 3. Aufl., Berlin, S. 554 bis 568) bei mehr als 94 von 353 Mais-Analysen „Zucker" oder „Zucker und Dextrin" auf.

Digitized by Google

stärkt wird. Wenn dieser Schluſs in vielen Fällen auch zutreffend ist, so kann eine nach dem Erwärmen mit Säure auftretende Reductionsfähigkeit jedoch auch bei Abwesenheit von Rohrzucker durch die Gegenwart von Dextrin, Raffinose u. s. w., d. h. von einem anderen invertirbaren Kohlehydrate bewirkt worden sein, und sicherer als solche Reactionen ist jedenfalls die Abscheidung des Rohrzuckers in Krystallen und Identificirung der letzteren durch Analyse, Reactionen und Polarisation. Wir haben folglich gesucht, *krystallisirten Rohrzucker* aus Mais zu gewinnen, und dies ist uns in der That mit reifem amerikanischem Süfsmais und später auch mit gewöhnlichem badischem Süfsmais gelungen.

Um den eventuell im Maiskorn vorhandenen Rohrzucker vor Zersetzung beim Extrahiren zu schützen, und um Fermente oder saure Stoffe, welche auch andere Bestandtheile, besonders die Stärke des Mais, angreifen und lösen konnten, während des Extrahirens unwirksam zu machen, haben wir mit Alkohol extrahirt und Kalk oder Magnesia zugesetzt. Zur Abscheidung des Rohrzuckers haben wir die Strontianfällungsmethode benutzt, welche von E. Schulze*) (z. Th. mit Seliwanoff) neuerdings mit Recht zu analytischer Nachweisung des Rohrzuckers erprobt und empfohlen ist.

Der Mais wird in gemahlenem Zustande mit etwas Kalkmilch oder 0,3 pC. Magnesia vermischt und mehrmals mit 72 procentigem Alkohol ausgekocht. Die decantirten und filtrirten Auszüge werden im Wasserbade abdestillirt, worauf der Rückstand mit etwas Wasser und $^1/_3$ Volum Aether, welcher das Fett aufnimmt, geschüttelt wird.

Der Aether wird im Scheidetrichter entfernt und die bleibende, filtrirte wässerige Lösung weiter zum Syrup abgedampft. Diesen Syrup kann man entweder noch einmal

*) Landw. Vers.-Stat. **34**, 403.

Digitized by Google

mit 93 procentigem Alkohol auskochen und das ungelöst Bleibende entfernen, oder aber, wenn auch weniger vortheilhaft, den Syrup gleich mit Strontian fällen.

Man löst den Syrup oder den wieder verdampften alkoholischen Auszug in dem 3 bis 4 fachen Gewicht Wasser, filtrirt von ausgeschiedener Substanz ab, setzt circa 20 pC. Alkohol und darauf soviel krystallisirtes Strontiumhydroxyd zu, dafs etwas des letzteren sich auch beim Erhitzen nicht löst, kocht 5 bis 10 Minuten lang und filtrirt möglichst schnell mit der Saugpumpe die heifse Flüssigkeit von dem Niederschlag ab.

Der mit etwas schwachem Alkohol gewaschene überschüssiges Strontiumhydroxyd enthaltende Strontian-Niederschlag wird mit kaltem Wasser zerrührt und mit Kohlensäure behandelt, bis die Reaction der Flüssigkeit trotz starken Rührens neutral bleibt.

Man filtrirt, dampft das Filtrat etwas ein, setzt wieder circa $^1/_4$ bis $^1/_5$ Alkohol zu und wiederholt die heifse Strontianfällung. Falls die aus dem Niederschlage durch Kohlensäure u. s. w. erhaltene Flüssigkeit jetzt noch dunkel ist und sich mit Knochenkohle nicht gut entfärben läfst, wiederholt man die Strontianfällung ein drittes Mal.

Der schliefslich durch Verdunsten erhaltene helle Syrup krystallisirte entweder direct oder er gab mit absolutem Alkohol eine Syrupfällung, welche bald krystallinisch wurde.

Die Krystalle haben wir durch Streichen auf porösen Thon, neues Lösen und Behandeln mit Knochenkohle rein und weifs erhalten. Der so erhaltene Zucker bildete nach dem Umkrystallisiren aus $^1/_4$ seines Gewichts Wasser compacte Kryställchen vom Habitus des *Rohrzuckers*, ohne eine Spur nadeligen Charakters.

0,293 g Süfsmais-Rohrzucker gaben 0,1717 Wasser und 0,4517 Kohlensäure.

Digitized by Google

	Berechnet für $C_{12}H_{22}O_{11}$	Gefunden
C_{12}	42,01	42,04
H_{22}	6,43	6,51
O_{11}	51,46	—

Die spec. Drehung wurde an verschiedenen Präparaten zu resp. 64,61°, 66,48°, 65,88° gefunden, während $(\alpha)D$ des Rohrzuckers 66,45 bis 66,50 ist.

Als die Lösung des Zuckers nach den Regeln der Inversion mit Salzsäure in bestimmter Concentration auf 68° erwärmt worden war, beobachteten wir, dafs die ursprüngliche Rechtsdrehung in Linksdrehung übergegangen war, und zwar zeigten sich für 100 Grade ursprünglicher Rechtsdrehung resp. 31,93 und 30,48° Linksdrehung, was ebenfalls mit den Zahlen des Rohrzuckers (32,4 bis 32,66° Links für 100 Grade Rechts) so genau übereinstimmt, dafs kein Zweifel daran bleibt, dafs wir aus amerikanischem Süfsmais sowohl als aus badischem Mais Rohrzucker erhalten haben.

650 g in zwei Portionen verarbeiteter *Süfsmais* haben uns circa 6 g Rohrzucker gegeben, 2000 g *desselben Mais* gaben 10,5 g Rohrzucker, 1400 g *badischer Mais* gaben 1,1 g Rohrzucker.

An die obige Arbeit haben wir eine gröfsere Untersuchung von *amerikanischem Süfsmais in verschiedenen Stadien der Reife* geschlossen. Hierbei haben wir nach den üblichen Methoden neben Fett, Proteïn, Rohfaser, Asche besonders die *Kohlehydrate* bestimmt und die Resultate in den oben citirten Abhandlungen niedergelegt. Hier begnügen wir uns mit folgender Mittheilung.

In den Maisproben haben wir einerseits auf die gewöhnliche Art durch Abzug der Procente Fett, Proteïn, Rohfaser, Asche

*) Die näheren analytischen Details möge man in der Dissertation oder Journ. f. Landw. **37**, 503 nachsehen.

Digitized by Google

von 100 die Zahl für „stickstofffreie Extractstoffe", welche wohl auch „Kohlehydrate" genannt werden, erhalten, und andererseits Stärke, Rohrzucker (mit Dextrin u. s. w.), Glycosen direct bestimmt, und hierbei haben wir gefunden, dafs besonders die unreifen Maisproben neben Stärke, Rohrzucker und Glycosen noch andere nicht krystallisirte stickstofffreie Stoffe enthalten müssen, welche Fehling'sche Lösung nicht reduciren und auch mit Salzsäure nicht reducirend werden und sich somit der Bestimmung entziehen.

XIII. Ueber die Mehr- oder Weniger-Drehung (Multi-Rotation oder sog. Birotation und Halbrotation) der Zuckerarten;

von Dr. *E. Parcus* und *B. Tollens.*

(Hierzu Tafel I.)

Als höchst eigenthümliche Erscheinung ist stets die sog. *Birotation* einiger Zuckerarten betrachtet, d. h. der Umstand, dafs Dextrose, Milchzucker und ähnliche Körper in Auflösung zwar nach längerer Zeit oder nach dem Aufkochen constante Einwirkung auf die Ebene des polarisirten Lichtes zeigen, dafs sie aber, falls man sie *sehr bald nach der kalt vorgenommenen Auflösung* untersucht, eine *andere Drehungskraft* besitzen, welche erst allmählich in jene übergeht. *Dextrose* z. B., welche nach 24 Stunden die constante specifische Drehung $(\alpha)D + 53^0$ besitzt, zeigt sofort nach der Auflösung $(\alpha)D =$ circa 104^0, folglich nahezu den *doppelten Werth des nachher bleibenden,* und letzterer Umstand hat die betreffende Erscheinung mit dem Namen *„Birotation"* belegen lassen, obgleich bei anderen Zuckerarten das Verhältnifs zwischen Anfangs- und Enddrehung ein ganz anderes ist, bei *Milchzucker* z. B. ist es nach Dubrunfaut, Hesse, und Schmöger

Digitized by Google

nicht wie 2 : 1, sondern wie 3 : 2 oder 8 : 5, und bei *Galactose* und *Arabinose* sind es wieder andere Zahlen. Noch viel gröfsere Unterschiede der Anfangs- und Enddrehung als die bei den obigen Zuckerarten beobachteten haben Wheeler und Tollens*) an der *Xylose* gefunden, nämlich am Anfange $(\alpha)D = 85{,}6^0$ gegen $15{,}6^0$ am Ende, somit ein Verhältnifs von $4^2/_3 : 1$, und dies hatte die Genannten dahin geführt, statt des nicht mehr zweckentsprechenden Ausdruckes „*Birotation*" das Wort „*Multirotation*" vorzuschlagen.

Bei der *Maltose* (s. u.) und einer Modification des *Milchzuckers* ist weiter die Drehung umgekehrt bei der Auflösung kleiner als 24 Stunden später, so dafs Schmöger**) für diese letztere Art der variablen Rotation den Ausdruck *Halbrotation* empfohlen hat***), obgleich auch hier, wenigstens nicht immer, das Verhältnifs nicht 1 : 2 ist. Somit ziehen wir die allgemein gültigen Bezeichnungen „*Mehr-* resp. Weniger-Drehung" vor.

Bei der trotz vieler Untersuchungen doch geringen Kenntnifs der eigentlichen Ursachen der Mehr- oder Weniger-Drehung mufste eine Vergröfserung des thatsächlichen Beobachtungsmateriales auf diesem Gebiete erwünscht sein, und so haben wir eine vergleichende Untersuchung möglichst vieler Rotationserscheinungen der Zuckerarten unternommen.

Wir haben hierbei gesucht, *mit gröfster Schnelligkeit* zu arbeiten, um *möglichst bald nach der Auflösung* die Polarisationszahl ermitteln zu können.

---

*) Diese Annalen **254**, 310.

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12, 1915, 2130; **14**, 2121; s. a. Erdmann in Schmöger's Mittheilung, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13**, 2130.

***) Man könnte statt „*Multi-Rotation*" als sehr passend die Ausdrücke „*Plus-Rotation*" resp. „*Minus-Rotation*" wählen, doch möchte dies vielleicht Irrthum veranlassen, da mit + Rechtsdrehung, mit ÷ Linksdrehung bezeichnet wird, und wir ziehen deshalb die obigen Benennungen vor.

Digitized by Google

Um möglichste Beschleunigung zu erreichen, haben wir stets ein (bei $17^1/_2{}^0$ C calibrirtes) 20 cbcm Kölbchen angewandt, die betreffende feingepulverte Substanz eingewogen, möglichst schnell Wasser von Zimmertemperatur aufgebracht, geschüttelt, nach dem Lösen aufgefüllt, und nach dem Mischen in das 20 cm Rohr gebracht und polarisirt. Das 20 cm Rohr war mit einem Mantel umgeben, der von 20^0 warmem Wasser durchflossen wurde. (Bei diesen auf Stunden vertheilten Beobachtungen gelang es nicht, Temperaturschwankungen ganz zu vermeiden, und Differenzen von $\pm$ $0{,}5^0$ werden zuweilen vorgekommen sein.)

Die Beobachtungen an *Lävulose* geschahen überdies in einem mittelst eines Gasofens möglichst genau auf 20^0 C geheizten Zimmer.

Zu den zahlreichen und schleunig auszuführenden Beobachtungen war der Schmidt und Hänsch'sche Quarzkeil-Halbschattenapparat mit eingeschaltetem Chromat am brauchbarsten, weil er erlaubt, mit grofser Schnelligkeit zu arbeiten, und weil er der lichtstärkste Apparat ist, was beim Arbeiten mit nichtfiltrirten Lösungen, welche trotz gröfster Reinheit der Substanzen leicht *geringe* Trübungen aufweisen, von grofsem Werth ist. Es gelang uns in einzelnen Fällen, 4 Minuten nach dem Aufgiefsen des Wassers die erste Polarisations-Einstellung zu machen, in anderen Fällen dagegen dauerte es 6 bis 10 Minuten. Beim *Milchzucker*, welcher sich zu langsam löst, befolgten wir ein anderes Verfahren (s. u.).

Zuerst in rascher Folge, dann langsamer machten wir dann neue Einstellungen und erhielten so in Abständen von je 1 bis 5 oder 10 Minuten u. s. w. weitere Zahlen, bis die letzteren sich nicht mehr veränderten, bis also *constante Drehung* erreicht war.

Aus den beobachteten Zahlen wurde die spec. Drehung mittelst der Formel

Digitized by Google

$$(\alpha)D = \frac{\alpha \cdot 0{,}346 \cdot v}{c \cdot l}$$

berechnet, indem wir zur Umrechnung der Scalentheile auf Winkelgrade den Factor 0,346 benutzten*); V war wie angegeben stets 20 cbcm, c nahe 2 g, l war 2 dm.

Wir haben (mit Ausnahme des Milchzuckers) stets mit annähernd zehnprocentigen Lösungen gearbeitet.

Mit den erhaltenen Zahlen haben wir Curven (s. Tafel I) construirt, indem wir die Zeit von dem Aufgiefsen des Wassers bis zu den Beobachtungen als Abscissen und die betreffenden specifischen Drehungen als Ordinaten auftrugen, und stets zeigte sich eine zuerst rasch abfallende (resp. ansteigende) Curve, welche nach längerer Zeit in die gerade Linie überging.

Im allgemeinen zeigte sich sehr gute Uebereinstimmung der constant bleibenden Drehungen mit den früheren Beobachtungen, und auch die Gestalt der Curven ist im allgemeinen eine sehr regelmäfsige, so dafs Beobachtungsfehler jedenfalls nur geringen Einflufs haben, die allererste Ablesung mag jedoch in einigen Fällen weniger genau ausgefallen sein, weil erstens vielleicht die Lösung die Temperatur 20° noch nicht hatte genau annehmen können, und weil (möglicherweise durch Temperaturungleichheit veranlafst) das Gesichtsfeld zuweilen etwas trübe war.

Ferner können wir uns nicht verhehlen, dafs die Zeit vom *Aufgiefsen* der Flüssigkeit bis zur ersten Polarisation nicht die Zeit von der *Lösung* bis zur Polarisation ist, denn die Operation der Lösung bedarf einer gewissen Zeit, und diese ist je nach der Natur der Substanzen verschieden gewesen, und selbst die Annahme des Mittels zwischen Anfang und Ende des Lösungsvorganges würde keinen Vortheil gebracht haben, weil auch diese Zahl mit Ungewifsheit behaftet gewesen wäre. So haben wir uns mit den obigen Daten begnügt.

*) Der Einfachheit halber sind wir bei diesem Durchschnitts-Factor geblieben, obgleich nach Landolt und Rathgen derselbe bei einigen Zuckerarten um ein geringes kleiner oder gröfser ist (Berl. Akad. Ber. 48, 959).

Digitized by Google

Zur Untersuchung haben wir *Dextrose, Lävulose Galactose, Arabinose, Xylose,* ferner *Milchzucker* und *Maltose* herangezogen.

a) *Dextrose* (Curven a und b auf Tafel I).

Das von uns angewandte Präparat war nach Soxhlet's Vorschrift aus Rohrzucker mit Sorgfalt bereitet und umkrystallisirt worden. Sie war vor der Anwendung bei 60 bis 70° getrocknet worden.

Angewandt 1,8194 g auf 20 cbcm			Angewandt 1,1051 g auf 20 cbcm		
Zeit	Scalentheile	$(\alpha)D$	Zeit	Scalentheile	$(\alpha)D$
5½ Minuten	55,3	105,16°	7 Minuten	33,3	104,26°
6½ „	55,0	104,59°	8 „	33,1	103,64°
8 „	54,4	103,45°	9 „	32,9	103,01°
9 „	54,0	102,69°	10 „	32,7	102,38°
10 „	53,4	101,55°	12 „	32,3	101,13°
11 „	53,1	100,98°	13 „	32,1	100,50°
12 „	52,6	100,03°	14 „	31,9	99,88°
13 „	52,1	99,08°	15 „	31,5	98,63°
14 „	51,5	97,94°	25 „	29,5	92,35°
15 „	50,0	96,99°	27 „	29,3	91,75°
20 „	48,6	92,42°	30 „	28,3	88,61°
25 „	46,2	87,86°	1 Stunde	23,5	73,58°
30 „	44,1	83,86°	7 „	16,8	52,60°
45 „	39,4	74,93°			
50 „	38,0	72,26°	keine weitere Aenderung.		
1 Stunde	35,9	68,27°			
1¼ „	33,3	63,33°			
1½ „	31,4	59,71°			
6 Std. u. s. w.	27,6	52,49°			

Dextrose hat folglich die von Dubrunfaut*) schon beschriebene „Birotation" gezeigt.

*) Compt. rend. **23**, 38 (1846).

Digitized by Google

b) *Lävulose.*

Ueber *Lävulose* sind Versuche wie die unsrigen kaum angestellt worden, indem nur Jungfleisch und Grimbert*) einige derartige Mittheilungen geben.

Von reiner krystallisirter Lävulose standen uns zwei Präparate zur Verfügung :

a) Schöne weifse Krystalle, welche Prof. Hoogewerff in Delft uns freundlichst geschickt hatte, und für welche wir diesem Herrn bestens danken.

b) Von uns selbst aus ganz reinem völlig weifsen Inulin aus hiesigen Georginenknollen bereitete *Lävulose.* Das *Inulin* war nach Hönig und Schubert's**) sowie Hönig und Jesser's***) Angabe invertirt, und die *Lävulose* aus absolutem Alkohol krystallisirt worden. Nach dem Wiederlösen in absolutem Alkohol mit Thierkohle schied sich die Lävulose innerhalb einiger Wochen in sehr schönen, absolut weifsen, durchsichtigen Krystallen ab, die Krystalle waren jedoch sehr hart und festanhaftend, so dafs beim Ablösen mittelst eines scharfen Glasstabes kleine Theilchen des letzteren abbrachen, und die Glassplitter aus den betreffenden Lösungen nachher zurückgewogen werden mufsten.

Die Krystalle sind kaum hygroskopisch, denn, wenn sie auch an *sehr feuchter* Luft in einigen Tagen theilweise zerfliefsen, so krystallisiren sie an der Luft eines geheizten Zimmers völlig und hart wieder aus, so dafs keine Spur Mutterlauge oder amorphe Substanz bleibt. Die von den Polarisationen gebliebenen Lösungen krystallisirten beim Verdunsten an der Luft des Zimmers von selbst langsam völlig wieder aus.

Die ganz reinen Präparate wurden zerrieben wochenlang

*) Compt. rend. **107**, 390.

) Wien. Akad. Ber. **96, 2. Abth., S. 677.

***) Daselbst **97**, 2. Abth., S. 547.

Digitized by Google

über Schwefelsäure bewahrt, dann wurden in einem Wägegläschen circa 2 g abgewogen, schnell Wasser darauf gebracht, nach der Lösung von den Glassplitterchen ab und in das 20 cbcm Kölbchen gespült und nach dem Auffüllen und Mischen in das 20° warme Polarisationsrohr gegossen.

Es wurden eine Versuchsserie mit Lävulose a und zwei Serien mit Lävulose b angestellt.

Da die Links-Scala des Quarzkeil-Polarisationsapparates nicht ausreichte, so wurde zugleich eine 99,3 Scalentheile rechts drehende Quarzplatte (Normalplatte) eingelegt und die Verminderung der Rechtsgrade notirt.

Das Thermometer war von Herrn Dr. Hugo Meyer mit einem Normalthermometer des hiesigen physikalischen Instituts gütigst verglichen worden.

Lävulose a.

Angewandt 1,9974 g auf 20 cbcm

Zeit	Scalentheile		$(\alpha)^D$
6 Minuten	60,05		— 104,02°
7 „	59,05		102,29°
7½ „	58,05		100,56°
8 „	57,05		98,84°
9 „	56,55		97,96°
10 „	56,25		97,44°
15 „	54,15		93,80°
20 „	53,55		92,76°
25 „	53,35		92,42°
35 „	53,15		
44 „	53,25		
69 „	53,15	53,16	92,09°
4¾ Stunden	53,25		
48 „	52,99		

Digitized by Google

Lävulose b.

I. Angewandt 2,0233 g (nach Abzug von 0,0092 g Glassplitter)				II. Angewandt 1,9671 g (nach Abzug von 0,0080 g Glassplitter)			
Zeit	Scalentheile		$(\alpha)^D$	Zeit	Scalentheile		$(\alpha)^D$
8 Minuten	55,9		— 95,59°	9 Minuten	52,2		— 91,82°
10 „	55,1		94,23°	12 „	52,5		92,35°
11 „	54,9		93,88°	14 „	52,1		91,64°
12 „	54,6		93,37°	15 „	52,1		91,64°
14 „	54,3		92,86°	16 „	52,3		92,00°
17 „	54,1		92,52°	18 „	52,6		92,52°
33 „	53,8			20 „	52,4		
43 „	53,9			24 „	52,4		
52 „	53,8	53,78	91,97°	41 „	52,4		
6 Stunden	53,8			55 „	52,3	52,35	92,08°
24 „	53,6			1 Stunde	52,2		
				$1^1/_2$ „	52,4		
				$3^1/_2$ „	52,4		
				24 „	52,3		

Es zeigt sich nach diesen Beobachtungen an der Lävulose besonders in der Serie a und ferner in der Serie b I eine entschieden höhere Rotation gleich nach der Auflösung, diese geht jedoch sehr schnell zurück und ist nach $^1/_2$ Stunde verschwunden. Es stimmt dies mit Jungfleisch und Grimbert's Mittheilungen, nach welchen die Lävulose bei 7 bis 8° eine ziemlich bemerkbare höhere Anfangsrotation zeigt, welche nach $1^1/_2$ Stunde verschwunden war, umsomehr da J. und Gr. bemerken, dafs bei höherer Temperatur das Zurückgehen sehr viel schneller stattfindet. Weiter wurde die *constante* specifische Drehung der beiden von uns angewandten Präparate mittelst des grofsen Landolt-Laurent'schen Polarisationsapparates mit möglichster Genauigkeit bestimmt.

I. 2,7174 g der *Lävulose* a wurden zu 27,0508 g Lösung

Digitized by Google

vom spec. Gewicht $d_4^{20} = 1{,}03863$ oder $d_{20}^{20} = 1{,}04048$ g gebracht und im 200 mm Rohr polarisirt.

Die Ablenkung war:		$(\alpha)_D$
nach 4 Stunden	bei 19,78°	— 92,31°
„ 1 Tag	„ 19,42°	— 92,74°
„ 2 Tagen	„ 19,40°	— 93,03°.

II. 2,6624 g der *Lävulose* b wurden zu 27,5173 g Lösung vom spec. Gewicht $d_4^{20} = 1{,}0370$ oder $d_{20}^{20} = 1{,}0388$ gebracht und im 200 mm Rohr bei 20° nach 3 bis 4 Stunden polarisirt.

Die Ablenkung war 18,535°, woraus bei Berechnung auf luftleeren Raum und Wasser von 4° $(\alpha)D = 92{,}368°$ und bei unterlassener Berechnung auf Luftleere und Wasser von 4° $(\alpha)D = 92{,}206°$ folgt.

2 Tage später betrug die Drehung bei annähernd 20° 18,359°, woraus $(\alpha)D = 91{,}492°$ und 91,332°.

Aus den obigen Zahlen ergiebt sich die specifische Drehung der Lävulose in nahe zehnprocentiger Lösung zu 92,0° bis 92,5° links, und wir nehmen — 92,25° als Mittel an, enthalten uns jedoch eines genaueren Urtheils, indem wir uns der Schwierigkeiten und Fehlerquellen bewufst sind, welche bei der gegen kleine Temperaturschwankungen so sehr empfindlichen Lävulose sich sehr genauen Drehungsbestimmungen entgegenstellen.

Jedenfalls ist die von uns gefundene specifische Drehung der Lävulose noch etwas höher als die früher gefundene, denn Jungfleisch und Grimbert geben als $(\alpha)D$ für zehnprocentige Lösung bei 20° C — 90,18°, und Hönig und Jesser — 90,716°.

c) *Galactose* (Curven c 1 und 2 auf Tafel I.)

Es diente ein im hiesigen Laboratorium hergestelltes Präparat, dessen Drehung mit den Angaben von Meissl*) so-

*) Journ. f. pr. Chem. [2] **22**, 97.

Digitized by Google

wie Rindell*) übereinstimmte. Die *Galactose* wurde *sehr fein* zerrieben und löste sich dann schnell, doch erschien die Lösung anfänglich etwas trübe, so dafs die ersten Ablesungen nicht sehr genau sein mögen.

I. Angewandte Substanz 2,2162 g zu 20 cbcm				II. Angewandte Substanz 2,0409 g zu 20 cbcm			
Zeit		Scalentheile	$(\alpha)^D$	Zeit		Scalentheile	$(\alpha)^D$
7	Minuten	75,1	117,23°	7	Minuten	69,3	117,48°
8	„	74,4	116,14°	8	„	68,7	116,47°
9	„	73,7	115,05°	9	„	68,2	115,62°
10	„	73,2	114,27°	10	„	67,5	114,43°
13	„	72,1	112,55°	11	„	67,0	113,59°
15	„	71,1	110,99°	12	„	66,6	112,91°
20	„	69,0	107,71°	13	„	66,1	112,06°
25	„	67,4	105,21°	14	„	65,6	111,21°
30	„	65,9	102,87°	15	„	65,1	110,36°
40	„	63,3	98,81°	20	„	63,3	107,31°
50	„	61,4	95,88°	25	„	61,8	104,77°
1	Stunde	59,8	93,35°	30	„	60,4	102,40°
1¼	„	57,4	89,60°	40	„	58,0	98,33°
1½	„	56,2	87,48°	50	„	55,6	94,26°
2	„	53,8	83,99°	1	Stunde	54,1	91,72°
3¼	„	52,1	81,33°	1¼	„	52,1	88,33°
4	„	51,9	81,02°	1½	„	50,8	86,12°
5	„	51,6	80,55°	2	„	49,3	83,58°
6	„	51,5		3	„	48,0	81,37°
7	„	51,5	80,39°	7	„	47,35	
24	„	51,5		24	„	47,35	80,27°

Hiernach war bei 20° C. die Anfangsdrehung der Galactose nach 7 Minuten 117½° oder erheblich geringer als in den

*) Neue Zeitschr. f. Rübenz.-Ind. 4, 170.

Digitized by Google

betr. Versuchen von Meissl*) (130° bei 17½° C) und von Koch**) (132,5, 133,8°, 137,4°), aber immerhin fast um die Hälfte gröfser als die constant bleibende Drehung. (s. a. Pasteur***).

d) *Milchzucker* (Curven d 1 und 2 auf Tafel I).

Ueber die Rotation des *Milchzuckers* haben Dubrunfaut†), Hesse††) und Schmöger†††) gearbeitet. Dubrunfaut und Schmöger fanden das Verhältnifs der anfänglichen Mehrdrehung zu der bleibenden Drehung annähernd wie 8 : 5, Hesse wie 3 : 2.

Wir benutzten mehrfach umkrystallisirten, ganz reinen *Milchzucker*. Wegen des langsamen Lösens des Milchzuckers verfuhren wir wie Schmöger (und Meissl bei Galactose), indem wir Wasser einige Zeit (resp. 20 Minuten und 5 Minuten) mit feingepulvertem *Milchzucker* schüttelten, schnell filtrirten, die Lösung polarisirten und letzteres wiederholten, bis Constanz eingetreten war. Dann berechneten wir nach Schmöger's genauen Tabellen die Concentration.

I. Concentration der Lösung 4,841 g auf 100 cbcm			II. Concentration der Lösung 7,0642 g auf 100 cbcm		
Zeit	Scalentheile	$(\alpha)^D$	Zeit	Scalentheile	$(\alpha)^D$
8 Minuten	23,2	82,91°	25 Minuten	32,2	78,86°
10 „	23,1	82,56°	30 „	31,5	77,14°
15 „	22,7	81,12°	40 „	30,6	74,94°
20 „	22,3	79,69°	1¼ Stunden	28,0	68,57°
30 „	21,4	76,48°	2 „	25,3	61,70°

*) Journ. f. pr. Chem. [2] **32**, 97.

**) Pharmac. Zeitung f. Rufsland 1886.

***) Journ. f. pr. Chem. **69**, 428.

†) Compt. rend. **42**, 228, 1856.

††) Diese Annalen **176**, 98.

†††) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13**, 1922, 2130; **14**, 2121.

Digitized by Google

I. Concentration der Lösung 4,841 g auf 100 cbcm			II. Concentration der Lösung 7,0642 g auf 100 cbcm		
Zeit	Scalentheile	$(\alpha)D$	Zeit	Scalentheile	$(\alpha)D$
45 Minuten	20,5	73,26°	$3^1/_2$ Stunden	22,8	55,84°
1 Stunde	19,6	70,04°	5 „	22,15	54,25°
$1^1/_2$ „	18,4	65,76°	7 „	21,6	52,90°
2 „	17,4	62,17°	24 „	21,45	52,53°
$2^1/_2$ „	16,5	58,97°			
3 „	16,1	57,54°			
$4^1/_4$ „	15,2	54,32°			
5 „	15,0	53,60°			
6 „	14,95	53,43°			
7 „	14,9	53,25°			
24 „	14,7	52,53°			

Aus den Zahlen der Serie I folgt ein Verhältnifs der Anfangsdrehung zur Enddrehung wie 3 : 2, aus der Serie II dagegen ein solches von 3,16 : 2 oder 7,89 : 5, und es ist dies natürlich, denn es ist die erste Beobachtung der Serie I erst 25 Minuten nach dem Aufgiefsen des Wassers angestellt, Serie II beginnt dagegen mit 8 Minuten.

e) *Maltose* (Curven e 1, 2, 3 auf Tafel I),
$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$.

Besonderes Interesse hat die *Maltose*, weil diese Zuckerart nach Meissl*) am Anfang nicht stärker dreht, sondern schwächer als später, und somit nicht Mehrdrehung sondern Wenigerdrehung zeigt**).

Wir benutzten zwei Präparate. Das erste (a) ist ein im hiesigen Laboratorium hergestelltes, mehrfach umkrystallisirtes,

*) Journ. f. pr. Chem. [2] **31**, 284; **35**, 114.

**) Vor Kurzem fand der Eine von uns im Verein mit Herrn E. Bexelius, dafs auch Isodulcit bedeutende Wenigerdrehung zeigt.

Digitized by Google

völlig weifses, unter dem Mikroscop dreieckige Täfelchen zeigendes Product, das zweite (b) ist uns von Herrn Prof. Lintner geschickt worden und von ähnlichem Aeufsern. Wir sprechen Herrn Lintner unsern besten Dank für Uebersendung des schönen Präparates aus.

Die über Schwefelsäure getrocknete *Maltose* a zeigte den richtigen Wassergehalt, als sie in einem Strome getrockneter reiner Luft langsam auf 100° erhitzt wurde, denn 0,9887 g verloren hierbei 0,0501 g oder 5,07 pC. (berechnet 5,00 pC. H_2O) *).

Präparat a (Curve e 1).

Angewandt 2,008 g Hydrat = 1,9074 g Anhydrid auf 20 cbcm Lösung

Zeit	Scalentheile	$(\alpha)D$ für Anhydrid
8 Minuten	65,8	119,36°
10 „	66,3	120,27°
15 „	66,7	121,01°
20 „	67,1	121,72°
30 „	68,0	123,35°
45 „	69,0	125,17°
1 Stunde	70,6	128,07°
1½ „	72,2	130,97°
2 „	73,3	132,97°
2½ „	73,9	134,05°
3 „	74,4	134,96°
5 „	75,26	136,52°
7 „	75,37	136,72°
9 „	75,50	136,96°
24 „	75,50	

*) Das getrocknete Präparat hatte unter einer Glocke neben einem Gefäfse mit Wasser nach 24 Stunden 0,0678 g, nach 8 Tagen 0,115 g Wasser aufgenommen, ohne zu zerfliefsen.

Digitized by Google

(Curve e 2.) *Präparat b.* (Curve e 3.)

I. Angewandt 1,9358 g Hydrat = 1,83906 g Anhydrid auf 20 cbcm Lösung			II. Angewandt 2,0640 g Hydrat = 1,96085 g Anhydrid auf 20 cbcm Lösung		
Zeit	Scalentheile	$(\alpha)D$ für Anhydrid	Zeit	Scalentheile	$(\alpha)D$ für Anhydrid
12 Minuten	64,3	120,97°	6 Minuten	67,3	118,75°
14 „	64,8	121,16°	8 „	67,7	119,46°
16 „	65,0	122,29°	10 „	68,2	120,34°
20 „	65,5	123,23°	12 „	68,4	120,69°
25 „	66,2	124,55°	15 „	68,7	121,22°
30 „	66,8	125,68°	20 „	69,3	122,28°
40 „	67,8	127,56°	30 „	70,3	124,04°
50 „	68,8	129,44°	50 „	72,0	127,04°
1 Stunde	69,4	130,57°	1 Stunde	73,0	128,81°
1¼ „	70,5	132,63°	1½ „	74,5	131,45°
1¾ „	71,6	134,71°	2 „	75,5	133,22°
2 „	71,9	135,27°	3 „	76,6	135,16°
2¼ „	72,1	135,65°	4½ „	77,3	136,40°
3¾ „	72,5	136,40°	6 „	77,5	
5 „	72,75		8 „	77,5	136,75°
6 „	72,75	136,87°	24 „	77,5	
24 „	72,75				

Nach diesen Versuchen ist die bleibende specifische Drehung des *Maltose-Anhydrides* fast 137°, nämlich 136,75 bis 136,96° und die Anfangsdrehung resp. 119,36 und 120,97°. Die constante Drehung des *Maltose-Hydrates* ist 130°, die Anfangsdrehung 113,39 und 114,92° gewesen.

Meissl fand für die constante Drehung einer 10procentigen Maltose-Anhydrid-Lösung bei 20° 138,5° und für die Anfangsdrehung 122 bis 125°.

f) *Arabinose*, $C_5H_{10}O_5$ (Curven f 1 und 2 auf Tafel I).

Es diente ein im hiesigen Laboratorium aus Kirschgummi hergestelltes reines Präparat.

Digitized by Google

I. Angewandt 2,0402 g zu 20 cbcm Lösung			II. Angewandt 1,9459 g zu 20 cbcm Lösung		
Zeit	Scalentheile	$(\alpha)^D$	Zeit	Scalentheile	$(\alpha)^D$
9 Minuten	87	147,54°	6½ Minuten	88,1	156,65°
10 „	84,9	143,98°	7½ „	85,9	152,74°
11 „	83,4	141,44°	8½ „	84,5	150,25°
12 „	81,9	138,89°	10 „	81,2	144,38°
13 „	81,0	137,37°	11 „	80,0	142,25°
14 „	79,7	135,16°	12 „	78,4	139,40°
15 „	78,5	133,13°	13 „	77,4	137,62°
17 „	76,5	129,74°	14 „	75,8	134,78°
20 „	73,8	125,16°	15 „	74,9	133,18°
25 „	70,2	119,05°	20 „	70,0	124,47°
30 „	67,5	114,47°	25 „	67,0	119,13°
40 „	64,7	109,72°	30 „	64,5	114,69°
55 „	62,8	106,50°	40 „	62,8	111,66°
1¼ Stunde	61,9	104,89°	50 „	61,1	108,64°
1½ „	61,7	104,64°	1 Stunde	59,5	105,80°
			1 Std. 10 Min.	59,0	104,91°
			1½ Stunde	58,8	104,55°

keine Veränderung mehr.

Die Anfangsdrehung ist folglich sehr hoch gewesen, nämlich in der Serie II nach 6½ Minuten gegen 157° oder im Verhältnifs 3 : 2 zu der Enddrehung.

Dafs erhöhte Anfangsdrehung vorhanden, ist von Scheibler*) schon constatirt worden, Scheibler fand jedoch viel niedrigere Zahlen, und auch R. W. Bauer**) fand neuerdings nur 116,75°. Offenbar haben beide Chemiker mehr Zeit als wir zwischen dem Aufgiefsen des Wassers und der Beobachtung verstreichen lassen, vielleicht auch bei höherer Temperatur gearbeitet ***).

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **6**, 614.

) Landw. Vers.-Stat. **36, 304.

***) Die Drehung der Arabinose wird, wie kürzlich der Eine von

Digitized by Google

g) *Xylose*, $C_5H_{10}O_5$ (Curven g 1 und 2 auf Tafel I).

Die sehr starke Anfangs-Rotation der *Xylose*, welche Wheeler und Tollens*) auffiel, und welche den Ausgangspunkt dieser Untersuchung bildet, wird durch folgende Beobachtungen bestätigt:

I. Angewandte Substanz 2,1328 g zu 20 cbcm Lösung			II. Angewandte Substanz 2,21395 g zu 20 cbcm Lösung		
Zeit	Scalentheile	$(\alpha)^D$	Zeit	Scalentheile	$(\alpha)^D$
$5^1/_2$ Minuten	48	77,87°	$4^1/_2$ Minuten	50,3	78,61°
7 „	46	74,63°	5 „	49,0	76,59°
8 „	44,4	72,03°	6 „	46,9	73,30°
9 „	42,7	69,27°	7 „	45,1	70,49°
10 „	41,3	67,00°	8 „	43,6	68,15°
12 „	38,9	63,11°	9 „	42,0	65,65°
15 „	35,3	57,25°	10 „	40,3	62,99°
20 „	30,4	49,32°	12 „	37,6	58,77°
25 „	26,3	42,67°	15 „	33,9	52,99°
30 „	23,1	37,48°	20 „	28,9	45,17°
40 „	19,1	30,99°	25 „	25,4	39,70°
50 „	16,5	26,77°	30 „	22,2	34,70°
1 Stunde	14,7	23,85°	40 „	18,9	29,54°
$1^1/_4$ „	13,4	21,74°	50 „	16,4	26,53°
$1^1/_2$ „	12,6	20,44°	1 Stunde	14,9	23,29°
$1^3/_4$ „	12,3	19,95°	$1^1/_4$ „	13,5	21,10°
$2^1/_4$ „	11,95	19,39°	$1^1/_2$ „	13,0	20,32°
$3^1/_2$ „	11,90	19,31°	$1^3/_4$ „	12,6	19,69°
24 „	11,90	19,31°	2 „	12,5	19,54°
			$2^1/_2$ „	12,3	19,22°
			24 „	12,3	19,22°

Die Anfangsdrehung war folglich $4^1/_2$ Minuten nach der

uns fand', ziemlich bedeutend von der Temperatur beeinflufst; während α(D) auf 106° und höher steigt, wenn t = 13°, ist die Drehung oberhalb 20° C. geringer als 104,5°.

*) Diese Annalen **254**, 310.

Digitized by Google

Lösung gegen 79°, die Enddrehung nach $2^1/_2$ Stunden 19,2 bis 19,3°, es ist somit zwischen den beiden Zahlen das Verhältnifs $4^1/_4$: 1 und, wenn auch die Anfangsdrehung nicht so hoch war wie in den Versuchen von Wheeler und Tollens, d. h. 85,86°, so ergiebt sich doch eine sehr grofse Differenz zwischen der labilen und der stabilen Drehung, eine Differenz, welche viel gröfser ist als durch das Verhältnifs 2 : 1 ausgedrückt wird, und welche den Ausdruck „*Multirotation*" hervorgerufen hat. *Xylose zeigt die stärkste bis jetzt beobachtete Mehrdrehung.*

Koch*), welcher schon die stärkere Anfangsdrehung der Xylose beobachtete und 38,8° als solche angiebt, hat jedenfalls langsamer gearbeitet als wir.

Besonders beim Betrachten der Curven der *Xylose* und *Arabinose* fällt das sehr starke Abfallen der Curven in der ersten Zeit nach der Lösung auf.

Nahe liegt der Gedanke, dafs es möglich sei, die Vermehrung der specifischen Drehung, welche sich 5 oder 7 Minuten nach dem Vermischen des betreffenden Zuckers mit Wasser gezeigt hat, auch für noch frühere Zeiten nach der Lösung, oder gar für den Moment der Lösung selbst zu ermitteln.

Man würde zu diesem Zwecke die betreffende Curve in demselben Sinne wie später bis zu der Zeit 3 Min., 2 Min., 1 Min., Null, fortführen, oder man würde, wie es bei sonstigen Curven üblich ist, Formeln berechnen und mittelst dieser die specifische Drehung bis 2 Minuten oder gar bis zur Zeit Null ermitteln **).

---

*) Pharm. Zeitschr. f. Rufsland 1886.

**) Eine Andeutung zu Rechnungen bis auf die Zeit der Lösung findet sich in Dubrunfaut's Abhandlung, compt. rend. 42, 228.

Digitized by Google

Doch hat dies einige Bedenken: abgesehen von dem Mifslichen des Fortsetzens einer Curve aufserhalb der durch Beobachtung festgestellten Punkte, kann von einem eigentlichen Lösungstermin wohl kaum die Rede sein, da der Lösungsvorgang eine gewisse Zeit (meist 1 bis 4 Minuten) in Anspruch nimmt, während deren ein Theil der Zuckerpartikeln in Lösung gegangen ist, ein anderer Theil aber noch nicht.

Wir haben deshalb von Formeln abgesehen und nur versucht, die Curven in ungefähr demselben Sinne wie innerhalb der Beobachtungszeit weiter bis zur Zeit Null fortzusetzen; man kann so die betreffende specifische Drehung für 3 Minuten, 2 Minuten u. s. w. ermitteln, und vielleicht ist 2 Minuten ein häufig passender Zeitpunkt, da bei den schneller löslichen Zuckern nach 2 Minuten wohl die Lösung vorgegangen sein wird. Für *Arabinose* ergiebt sich auf diese Weise $(\alpha)D$ = etwa 174°, für *Xylose* = etwa 91°, für *Galactose* = etwa 122° u. s. w.

Geht man weiter und sucht trotz der obigen Bedenken die specifische Drehung für die Zeit Null zu ermitteln, so kommt man natürlich zu noch höheren Werthen, für *Xylose* wäre $(\alpha)D$ = über 100°, für *Arabinose* = etwa 190°, für *Galactose* = etwa 127°, für *Lävulose* = über — 100° (gegen — 104°), und dann nähert sich, wie man sieht, die Anfangsdrehung der *Xylose* der constanten Drehung der ihr verwandten *Arabinose*, die Anfangsdrehung der *Lävulose* (in umgekehrtem Sinne) derjenigen der *Dextrose* u. s. w., doch ist, wie gesagt, diesen Betrachtungen einstweilen wenig Werth beizumessen.

Aus den von uns mitgetheilten Daten und Curven ergiebt sich kurz folgendes:

1) Von den bisher auf variable Drehung untersuchten Zuckerarten zeigt *nur die Dextrose* das der Benennung „*Birotation*“ zukommende Verhältnifs der Anfangsdrehung zur

Digitized by Google

bleibenden Drehung, 2 : 1, bei der *Xylose* ist das Verhältnifs gröfser als 4 : 1, bei der *Arabinose* und dem *Milchzucker* wie circa 8 : 5 u. s. w., und man sagt deshalb besser „*Mehrdrehung*“ bei solchen Zuckern, deren Anfangsdrehung wie bei Dextrose, Xylose u. s. w. die gröfsere ist, und „*Wenigerdrehung*“ bei solchen wie *Maltose*, deren Anfangsdrehung die kleinere ist und allmählich zur constanten Enddrehung anwächst.

2) Die Abnahme resp. Zunahme der Drehung findet in regelmäfsiger Weise statt, und die Curven erlauben, für jede Zeit nach der Lösung (und für die Temperatur 20°), die betreffende specifische Drehung zu ermitteln.

Beiträge zur Kenntnifs der Arsenverbindungen;

von *K. Preis.*

(Eingelaufen den 4. Jannar 1890.)

I. Ueber einige Natriumoxysulfarseniate.

Die Existenz von oxysulfarsensauren Salzen überhaupt wurde zuerst 1845 von Bonquet und Cloëz*) beobachtet; dieselben erhielten beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine gesättigte Lösung des sauren Kaliumarseniates farblose Kryställchen von oxysulfarsensaurem Kali $K_2O . As_2S_2O_3 . 2H_2O$. Die Bildung desselben Salzes beobachtete später neben anderen Reactionsproducten H. Nilson bei der Behandlung des Arsentrisulfides mit einer kochenden Kaliumcarbonatlösung**) und beim Auflösen des Arsenpentasulfides in einer Kaliumarseniatlösung***).

*) Ann. de Chimie et Phys. [3] **13**, 44.

) Journ. f. pr. Chem. [2] **14, 21 ff.

***) Daselbst **14**, 155 ff.

Digitized by Google

Im Jahre 1876 beschrieb H. Nilson eine in granatrothen sechsseitigen Täfelchen krystallisirende Substanz, welche er neben anderen Verbindungen bei der Verarbeitung der durch Eintragen von Arsentrisulfid in kochende Sodalösung gebildeten Flüssigkeit erhielt und als trisulfarsensaures Natron*) $Na_2O . 2 As_2S_3O_2 . 7 H_2O$ bezeichnete. Diese Verbindung erregte ein um so gröfseres Interesse, als nach des Autors Angabe durch Zersetzung derselben mit verdünnter Salzsäure das Anhydrid $As_2S_3O_2$ der entsprechenden Oxysulfarsensäure isolirt werden kann. Das oben erwähnte Cloëz'sche Kalisalz zersetzt sich ebenfalls mit Salzsäure, die frei gewordene, in Wasser lösliche Oxysulfarsensäure ist jedoch unbeständig und zerfällt alsbald unter Abscheidung von Arsensulfid. Das Nilson'sche rothe Salz werde ich im zweiten Kapitel näher besprechen.

1887 beobachtete schliefslich H. A. Geuther**) das neutrale Natriumsalz einer Arsensäure, welche wasserfrei 3 At. Schwefel und 2 At. Sauerstoff enthält, nämlich das Salz $3Na_2O . As_2S_3O_2 . 24 H_2O$; er erhielt dasselbe neben Arsen bei der Zersetzung von fein gepulvertem Realgar mit überschüssiger Natronlauge. Dieses Natriumsalz entspricht der Sulfoxyarsensäure $3 H_2O . As_2S_3O_2 = H_6As_2S_5O_5$, während das Bonquet-Cloëz'sche Salz als Kaliumsalz der Säure $H_3AsSO_3 (KH_2AsSO_3)$ zu betrachten ist.

Im Verlauf des Studiums der Einwirkung von Arsentrioxyd auf Schwefelnatriumlösungen stiefs ich auf eine Reihe interessanter Verbindungen, und unter diesen namentlich auf einige bisher unbekannte Natriumoxysulfarseniate.

---

*) Journ. f. pr. Chem. [2] **14**, 14.

) Diese Annalen **240, 223 bis 224.

Digitized by Google

Der Verlauf der eben bezeichneten Reaction ist verschieden, je nachdem ein Ueberschufs der einen oder der anderen Substanz angewendet wird. In diesem I. Kapitel sollen die Reactionsproducte näher erörtert werden, welche unter Einhaltung des Verhältnisses 1 Mgt As_2O_3 : 2 Mgt Na_2S bisher beobachtet wurden.

Wird in eine erwärmte Lösung von Schwefelnatrium [Natronlauge (1 Th. NaOH und 5 Th. H_2O) wurde mit Schwefelwasserstoff gesättigt und sodann mit einer Lösung von 1 Th. NaOH in $2^1/_2$ Th. H_2O gemischt] gepulvertes Arsentrioxyd in dem oben bezeichneten Gewichtsverhältnisse (7 As_2O_3 : 2Na_2S) eingetragen, so bildet sich ein starker brauner Niederschlag von Arsen. Erhitzt man nach Zusatz des gesammten Arsenoxydes die Flüssigkeit zum Sieden und filtrirt kochend heifs, so erstarrt die abfliefsende Lösung beim Erkalten zu einem halbflüssigen Krystallbrei. Durch wiederholtes Umkrystallisiren desselben gelang es mir bisher, vier verschiedene gut charakterisirte Natriumoxysulfarseniate und neutrales arsensaures Natron zu isoliren, welche ich im Nachfolgenden kurz beschreibe.

1) *Normales monosulfarsensaures Natron,*
$Na_3AsSO_3 . 12 H_2O$.

Bildet farblose, säulenförmige, in Wasser leicht lösliche Kryställchen. Wegen ungünstiger Beschaffenheit der Flächen konnte eine krystallographische Bestimmung nicht durchgeführt werden.

Die gefundene Zusammensetzung entspricht einem monosulfarsensaurem Natron $Na_3AsSO_3 . 12 H_2O$; wahrscheinlich ist derselbe isomorph mit dem von Wurtz*) beschriebenen monsulfophosphorsaurem Natron $Na_3PSO_3 . 12 H_2O$.

*) Ann. Chim. et Phys. [3] **30**, 472.

Digitized by Google

	Berechnet	Gefunden
Na_2	15,68	15,72
As	17,04	17,03
S	7,27	7,41
O_2	10,91	—
$12H_2O$	49,10	—
	100,00.	

Verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure erzeugt in der Lösung des Salzes schon in der Kälte beim Stehen, rascher beim Erwärmen einen flockigen lichtgelben Niederschlag, den ich Anfangs dem äufseren Ansehen nach für Arsenpentasulfid gehalten habe. Als jedoch McCay in seiner Abhandlung über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Arsensäure*) mitgetheilt hat, dafs sich die Lösung der Oxysulfarsensäure unter Bildung von arseniger Säure und Schwefel zersetzt, habe ich obigen Versuch wiederholt und gefunden, dafs der bezeichnete hellgelbe flockige Niederschlag nur zum geringsten Theil in Ammoniak löslich ist und pulverförmiger Schwefel ungelöst zurückbleibt, aufserdem die von den erwähnten Flocken abfiltrirte saure Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff augenblicklich unter Abscheidung von Arsentrisulfid gefällt wird, woraus hervorgeht, dafs die aus dem normalen Natriummonosulfarseniat durch Säurezusatz frei gemachte Oxysulfarsensäure sich analog verhält wie McCay beobachtet hat**).

Ueberschüssiges Silbernitrat erzeugt in der Lösung des monosulfarsensauren Natrons einen schwarzen Niederschlag von Schwefelsilber und gleichzeitig einen rothbraunen von Silberarseniat.

Beim Vermischen der Lösungen von monosulfarsensaurem Natron und Chlorbaryum entsteht ein weifser amorpher

*) American Chemical Journal **10**, 459.

**) Soeben bin ich damit beschäftigt, das Verhalten der Oxysulfarseniate bei der Zersetzung mit Säuren eingehender zu studiren.

Digitized by Google

Niederschlag, welcher jedoch binnen Kurzem in ein farbloses krystallinisches Pulver sich umwandelt.

2) *Secundäres monosulfarsensaures Natron,* $Na_2HAsSO_3 . 8H_2O$.

Aus den letzten Mutterlaugen sämmtlicher Präparationen krystallisirten gemeinschaftlich zwei farblose Salze, von denen das eine rasch an der Luft verwitterte, das andere jedoch unverändert blieb. Das erstere war Soda, das letztere ein Natriumoxysulfarseniat. Die ausgelesenen luftbeständigen Krystalle wurden durch Umkrystallisiren aus warmem Wasser gereinigt.

Die Analysenresultate stimmen überein mit der Zusammensetzung eines *secundären Natriumoxysulfarseniates* von der Formel $Na_2HAsSO_3 . 8H_2O$.

	Berechnet	Gefunden		
Na_2	13,30	—	13,31	—
H	0,29	—	—	—
As	21,66	21,62	21,29	21,94
S	9,25	9,50	9,52	9,46
O_3	13,87	—	—	—
$8H_2O$	41,63	43,16 *)	—	—
	100,00.			

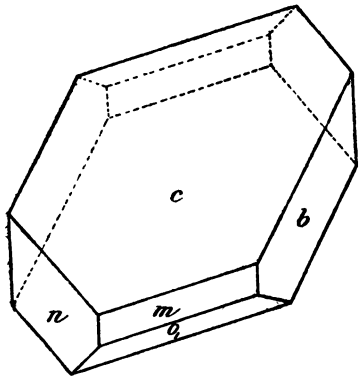
Dieses Salz krystallisirt aufserordentlich leicht und in schönen grofsen Krystallen. — Einmal schied sich aus etwa 50 cbcm gesättigter Lösung ein einziger tafelförmiger Krystall, 4 cm lang und breit und 1 cm hoch, ab.

Herr Professor Vrba hat die vorliegende Substanz krystallographisch untersucht und mir folgendes mitgetheilt.

Die untersuchte Substanz bildet wasserhelle, nach OP tafelförmige Krystalle. Krystallsystem asymmetrisch.

*) Krystall- und Constitutionswasser (berechnet 43,23 pC.).

Digitized by Google



$\alpha = 94^{0}25'$, $\beta = 114^{0}7'$, $\gamma = 87^{0}28'$.
a : b : c = 1,0334 : 1 : 1,07065.
Beobachtete Flächen : c (0P), b (∞P$\breve{\infty}$), m (∞P$_{,}$), n (∞,P), a (∞P$\bar{\infty}$), o(P$_{,}$).

Ueber Schwefelsäure verliert das Salz 6 Mol. Wasser (gefunden 31,28 pC., berechnet 31,23 pC.). — Beim Erhitzen der über Schwefelsäure getrockneten Substanz auf 100° schmilzt dieselbe anfangs, erstarrt aber später wieder zu einer orangerothen Masse, wobei jedoch nicht blofs Wasser entweicht, sondern eine tiefere, nicht näher bestimmte Zersetzung eintritt.

In Wasser ist das Salz leicht löslich. Wird die Lösung mit Salzsäure übersättigt, so bleibt sie Anfangs klar, beginnt jedoch nach kurzer Zeit sich zu trüben; sie verhält sich dabei ähnlich wie beim normalen monosulfarsensauren Natron mitgetheilt wurde.

Ueberschüssiges Silbernitrat erzeugt in der Lösung des vorliegenden Salzes ein Gemisch von schwarzem Schwefelsilber und rothbraunem Silberarseniat.

Beim Vermischen selbst concentrirter Lösungen von Chlorbaryum und saurem Natriummonosulfarseniat entsteht kein Niederschlag, wodurch sich dasselbe von sämmtlichen anderen, von mir untersuchten Natriumoxysulfarseniaten unterscheidet. — Nach mehrstündigem Stehen bilden sich jedoch am Boden des Gefäfses kleine vollkommen farblose und durchsichtige Kry-

Digitized by Google

ställchen von *secundärem monosulfarsensaurem Baryt* $BaHAsSO_3 . 10H_2O$.

Obiges secundäre Natriummonosulfarseniat ist wahrscheinlich kein directes Reactionsproduct, sondern durch Einwirkung der atmosphärischen Kohlensäure auf die langsam krystallisirenden, normales Salz enthaltenden Lösungen gebildet worden. Für diese Auffassung spricht einestheils der Umstand, dafs das auskrystallisirende saure Salz stets von Soda begleitet war, anderntheils, dafs immer nur relativ geringe Mengen von normalem Salz erhalten wurden und schliefslich, dafs eine ähnliche Umwandlung des normalen phosphorsauren Natrons in Na_2HPO_4 schon lange bekannt ist.

3) *Normales disulfarsensaures Natron,* $Na_3AsS_2O_2 . 10H_2O$.

Scheidet sich aus der in gelinder Wärme gesättigten Lösung ab in Form halbkugeliger Aggregate, aus flachprismatischen, radial gruppirten, farblosen Krystallen gebildet, oder bildet zuweilen grofse, bis 2 cm lange und ebenso breite tafelförmige Krystalle. Wahrscheinlich sind dieselben orthorhombisch. Sämmtliche Flächen stark corrodirt. Der Prismenwinkel wurde annähernd zu 131° bestimmt. Im Stauroscop wurden die Hauptschwingungsrichtungen parallel und senkrecht zur Säulenrichtung constatirt.

Die Analyse ergab für das Salz die Zusammensetzung $Na_3AsS_2O_2 . 10H_2O$.

	Berechnet	Gefunden			
Na_3	16,43	16,18	15,90	—	—
As	17,85	17,35	17,08	—	—
S_2	15,24	14,62	14,58	14,60	14,41
O_2	7,62	—	—	—	—
$10H_2O$	42,86	—	—	42,31	—
	100,00.				

Digitized by Google

In Wasser ist das Salz leicht löslich. Die mit Salzsäure übersättigte Lösung trübt sich fast unmittelbar nach dem Ansäuern und setzt, je länger sie steht, um so mehr eines lichtgelben Niederschlages ab, in Folge der Zersetzung der in Wasser löslichen, jedoch unbeständigen Disulfarsensäure *).

Ueberschüssiges Silbernitrat erzeugt einen Niederschlag von schwarzem Schwefelsilber und rothbraunem Silberarseniat.

Beim Vermischen der Lösungen von Natriumdisulfarseniat und Chlorbaryum entsteht ein weifser binnen Kurzem krystallinisch werdender Niederschlag eines normalen *Baryumdisulfarseniates*, welches über Schwefelsäure getrocknet, der Formel $Ba_3As_2S_4O_4 . 4H_2O$ entspricht.

4) *Normales Natriumpentasulftetraarseniat,*
$Na_{12}As_4S_5O_{11} . 48H_2O.$

Dieses Salz ist unter den vier isolirten Natriumoxysulfarseniaten das relativ schwerst lösliche und bildet mithin die ersten Krystallisationen. Es scheidet sich aus den Lösungen gewöhnlich ab in Form einer farblosen durchscheinenden Masse, bestehend aus verwachsenen säulenförmigen Krystallen, deren meifselförmige Enden an der Oberfläche hervorragen.

---

*) Das soeben beschriebene Salz entsteht auch beim Erhitzen einer Lösung des Natriumsulfarseniates ($Na_3AsS_4 . 8H_2O$) mit einer genügenden Menge von Aetznatron :

$$Na_3AsS_4 + 4NaOH = Na_3AsS_2O_2 + 2Na_2S + 2H_2O.$$

Die beiden resultirenden Salze können leicht durch Krystallisation getrennt werden. Bei dieser Gelegenheit wurden etwas besser ausgebildete Krystalle erhalten, so dafs eine krystallographische Bestimmung möglich war. Krystallsystem rhombisch; a : b : c = 0,769 : 1 : 0,555. Beobachtete Flächen : 0P, P, 4P∞, ∞P. Die Krystalle waren tafelig nach der Endfläche.

Aehnlich wie mit Natronlauge zersetzt sich das Natriumsulfarseniat beim Kochen mit Barytwasser unter Abscheidung eines farblosen krystallinischen Niederschlages von *Baryumdisulfarseniat* $Ba_3(AsS_2O_2)_2 . 6H_2O$ (lufttrocken).

Digitized by Google

Zuweilen bildet es jedoch auch isolirte säulenförmige Krystalle, geendigt durch gekrümmte Flächen, welche ihnen ein meifselartiges Aussehen verleihen. Die ungünstige Beschaffenheit der Flächen gestattete eingehendere krystallographische Bestimmungen nicht.

Diese Analysenresultate stimmen annähernd mit der Zusammensetzung des Geuther'schen Salzes überein; in der Schwefelmenge zeigt sich jedoch ein etwas bedeutender Unterschied (es wurden bis 1,77 pC. S mehr gefunden als die Theorie verlangt) und entspricht in dieser Beziehung der gefundenen Zusammensetzung besser die oben mitgetheilte Formel $Na_{12}As_4S_5O_{11} . 48H_2O$, wonach das fragliche Salz als Doppelverbindung des Geuther'schen Salzes mit dem früher beschriebenen Natriummonosulfarseniate $[2(Na_3AsSO_3 . 12H_2O) + Na_6As_2S_3O_5 . 24H_2O]$ betrachtet werden könnte.

	Berechnet	Gefunden				Geuther-sches Salz
Na_{12}	15,55	15,77	15,89	—	—	15,4
As_4	16,87	17,44	17,40	16,81	—	16,7
S_5	9,01	9,24	9,01	8,93	9,01	10,7
O_{11}	9,91	—	—	—	—	9,0
$48H_2O$	48,66	47,97	47,77	—	—	48,2
	100,00.					

5) *Normales arsensaures Natron,* $Na_3AsO_4 . 12H_2O$.

Aufser den im Vorhergehenden beschriebenen Oxysulfarseniaten erhielt ich noch normales arsensaures Natron in farblosen, zuweilen ziemlich grofsen, säulenförmigen hexagonalen Krystallen. Beobachtete Flächen : ∞P und $0P$. Endfläche glatt, Prismenflächen grob gerieft.

Beim Erhitzen von Arsentrioxyd mit einer Lösung von Schwefelnatrium (1 Mlgt. As_2O_3 : 2 Mlgt. Na_2S) entstehen mit-

Digitized by Google

hin neben braunem *Arsen*, *normales Natriumarseniat und Natriumoxysulfarseniate*, von denen durch Umkrystallisiren die vier oben beschriebenen isolirt wurden.

II. Ueber das sogenannte trisulfarsensaure Natron.

Der Verlauf der Reaction ist verschieden von dem soeben mitgetheilten, wenn das Verhältnifs zwischen den beiden reagirenden Substanzen *entsprechend* abgeändert und zwar eine verhältnifsmäfsig geringere Menge des Natriumsulfides verwendet wird, in welchem Falle als Hauptreactionsproducte auftreten: *Arsendisulfid*, *Dinatriumarseniat* und ein in *rothen* tafelförmigen *Krystallen anschiefsendes Salz*, dessen Eigenschaften fast durchwegs mit dem von H. Nilson beschriebenen trisulfarsensaurem Natron ($Na_2O \cdot 2As_2S_3O_2 \cdot 7H_2O$)*) übereinstimmen.

Nachfolgende zwei Verfahren lieferten mir hinlängliche Quantitäten desselben:

1) 1 Th. Aetznatron wird in 4 Th. Wasser gelöst und die Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt. 2,5 Th. Arsentrioxyd (entsprechend dem Verhältnisse von 1 Mlgt. As_2O_3 : 1 Mlgt. NaHS) werden sodann in die auf einem Wasserbade erwärmte Sulfhydratlösung eingetragen und schliefslich noch eine halbe Stunde weter erhitzt. — Es bildet sich ein orangefarbener Niederschlag von *Arsendisulfid*; doch enthält derselbe stets auch einen Theil des ursprünglichen, unzersetzt gebliebenen Arsentrioxydes. Nach dem Erkalten wird filtrirt und das Filtrat in einen Glascylinder mit Alkohol übergossen. — Es bilden sich alsbald zwei Schichten.

Die untere wässerige ölige Schicht erstarrt im Verlaufe einiger Tage zu einem aus kleinen orangefarbigen und gröfseren farblosen Krystallen bestehenden Brei. Nach dem

*) Journ. f. pr. Chem. [2] **14**, 10 ff.

Digitized by Google

Abgiefsen der oberen alkoholischen Schicht wird der bezeichnete Brei mit *wenig* Wasser vermischt und *schwach* erwärmt, wodurch sich die farblosen Krystalle lösen, die orangefarbige Substanz ungelöst zurückbleibt. Dieses orangefarbige Pulver besteht, unter dem Mikroscope betrachtet, aus gleichartigen, quer gestreiften Säulchen. Mit einer Sodalösung erhitzt, verwandelt es sich in braunes Arsen und ist mithin Realgar; quantitativ wurden darin 69,04 pC. As und 30,66 pC. S gefunden (As_2S_2 enthält 70,07 pC. As und 29,90 pC. S).

Die wässerige, das farblose Salz enthaltende Lösung lieferte beim Verdunsten farblose tafelförmige Kryställchen des secundären monosulfarsensauren Natrons $Na_2HAsSO_3 . 8 H_2O$ *).

Aus der *oberen alkoholischen Schicht* schieden sich beim Verdunsten *granatrothe*, sechsseitige, tafelförmige Krystalle ab, später auch farblose Krystalle von *Dinatriumarseniat*.

Bei Einwirkung einer Natriumsulfhydratlösung auf Arsentrioxyd im Verhältnifs von 1 Mlgt. As_2O_3 : 1 Mlgt. NaHS, wurden mithin gebildet : *Realgar, Natriumoxysulfarseniat, Dinatriumarseniat* und das *granatrothe Salz*.

2) Die Lösung von 1 Th. Aetznatron in 5 Th. Wasser wurde mit Schwefelwasserstoff gesättigt, in die erwärmte Lösung ein Gemisch von 4 Th. Arsentrioxyd und 1 Th. Schwefelblumen eingetragen, schliefslich eine halbe Stunde gekocht und filtrirt. Das goldgelbe Filtrat erstarrte beim Erkalten zu einer orangerothen breiigen Masse; dieselbe wurde *gelinde* im Wasserbade erwärmt und nun *vorsichtig* Natronlauge bis zur vollständigen Lösung zugesetzt. Die so erhaltene Lösung lieferte beim Stehenlassen granatrothe tafelförmige Krystalle, welche von Zeit zu Zeit aus der Flüssigkeit entfernt wurden.

*) Bei einer anderen Präparation wurden neben diesen tafelförmigen Gestalten noch nadelförmige Kryställchen eines anderen Natriumoxysulfarseniates beobachtet, dessen Zusammensetzung jedoch nicht ermittelt wurde.

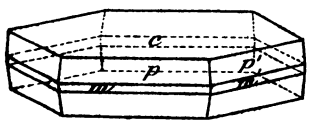
Digitized by Google

Schliefslich erstarrt gewöhnlich die Mutterlauge zu einer schmutzig braunroth gefärbten breiigen Masse; wird dieselbe jedoch an einem lauen Orte in einer feuchten Atmosphäre belassen, so verwandelt sie sich allmählich in ein Gemenge von granatrothen sechsseitigen Täfelchen und farblosen, manchmal ziemlich grofsen farblosen Krystallen von Dinatriumarseniat ($Na_2HAsO_4 . 7H_2O$), durchtränkt von nur wenig Mutterlauge.

Als Hauptproducte wurden mithin bei diesem zweiten Verfahren *Dinatriumarseniat* und das *granatrothe Salz* erhalten; mitunter wurden auch Oxysulfarseniate beobachtet, namentlich wenn bei dem oben erwähnten Zusatz von Natronlauge nicht vorsichtig genug verfahren wurde.

Die auf obige Weise erhaltenen rothen Krystalle bilden bis 4 mm breite und $^3/_4$ mm hohe Täfelchen, je nach der Dicke braunroth, granatroth bis fast zinnoberroth, lebhaft glänzend. Die Pyramiden- und Prismenflächen sind stark windschief gekrümmt und reflectiren das Signal als ein diagonal lang gestrecktes Band. Die Basis ist oft mit rosettenförmig gruppirten kleinen Täfelchen überdrust. Bisweilen sind die einzelnen Täfelchen zu Aggregaten verwachsen, welche den bekannten Eisenrosen ähneln. Die Ergebnisse der Messungen sind nur approximativ.

System hexagonal : c (0001) $= 0P$; p (10$\bar{1}$1) $= P$, m (10$\bar{1}$0) $= \infty P$. Letztere Fläche selten.



	Beobachtet (Mittel)	Berechnet
$c : p$	*83°30′	—
$p : m$	7°	6°30′
$p : p'$	59°3′	59°34½′.

Optisch einaxig. Charakter der Doppelbrechung *negativ*. Bei der Analyse wurden folgende Resultate erzielt :

Digitized by Google

	a.	b.	c.	d.	e.	f.	Mittel
Na	—	6,40	—	6,15	5,75	—	6,10
As	45,42	—	—	45,81	46,42	—	45,88
S	25,86	26,24	26,13	25,45	26,31	25,57	25,93
H_2O *)	—	18,32	—	—	—	—	18,32
							96,23
					O (Differenz)		3,77
							100,00.

Wasser zersetzt die rothen Krystalle unter Abscheidung von Arsensulfid; eine weitere Menge desselben wird aus der filtrirten Lösung durch verdünnte Säuren ausgefällt. Immer verbleibt dann jedoch noch ein Theil des Arsens in Lösung in Form von arseniger Säure.

Salzsäure, selbst stark verdünnte, zerlegt die rothe Verbindung gleichfalls unter Abscheidung des gesammten Schwefels und der entsprechenden Arsenmenge in Form von Arsentrisulfid; ein Theil des Arsens verbleibt in Lösung in Form von arseniger Säure. Um die quantitativen Verhältnisse dieser Zersetzung zu ermitteln, wurden gewogene Mengen des gepulverten rothen Salzes (verschiedener Präparationen) mit überschüssiger verdünnter Salzsäure gekocht und das Gewicht des gebildeten Niederschlages bestimmt.

a. 1,0373 g Substanz und 110 cbcm 8procentige Salzsäure wurden eine halbe Stunde gekocht, der gebildete gelbe Niederschlag auf einem gewogenen Filter gesammelt und im Wassertrockenschranke bis zum constanten Gewicht getrocknet. — Gefunden wurden 0,700 g = 67,30 pC. der ursprünglichen Substanz. Beim Erhitzen im Glaskölbchen wurde darin jedoch noch Wasser nachgewiesen. — Deshalb wurden 0,3216 g des getrockneten Niederschlages mit chromsaurem Bleioxyd schwach geglüht und auf diese Weise 0,008 g Wasser gefunden; hieraus ergiebt sich, dafs das rothe Salz, bei der Zersetzung mit kochender verdünnter Salzsäure, 65,55 g wasserfreien unlöslichen Rückstandes

*) Bei 100° getrocknet, verloren die Krystalle 16,17 pC. (b) und 15,98 pC. H_2O (e); die oben sub b bemerkte Wassermenge wurde beim Erhitzen mit Bleichromat erhalten.

Digitized by Google

liefert. — Ein anderer Theil des im Wassertrockenschranke getrockneten (also noch wasserhaltigen) Niederschlages wurde analysirt und darin 58,69 pC. As und 38,78 pC. S gefunden; auf 100 umgerechnet: 60,46 pC. As und 39,54 pC. S (As_2S_3 verlangt 60,96 pC. As und 39,04 pC. S).

b. 2,3286 g Substanz und 150 cbcm 5procentige Salzsäure ergaben bei dreistündiger Kochdauer unter zeitweiligem Ersatz des verdampften Wassers 67,33 pC. wasserfreien Niederschlages; derselbe hinterliefs beim Erhitzen einen freilich nur geringen Rückstand.

c. Bei $1^1/_2$stündigem Kochen von 1,0956 g Substanz mit überschüssiger 5procentiger Salzsäure wurden 67,90 pC. wasserfreier Substanz gefunden. — Auch dieser Niederschlag hinterliefs beim Erhitzen einen geringen, nicht flüchtigen Rückstand.

d. 1,7211 g Substanz und 100 cbcm Wasser und 10 g concentrirte Salzsäure lieferten 66,01 pC. vollkommen trockenen Niederschlages. — Im Filtrate wurden 7,15 pC. As (auf ursprünglicher Substanz berechnet) gefunden.

e. 2,0718 g Substanz 3 Stunden mit verdünnter Salzsäure (die Concentration im Journal nicht angemerkt) gekocht. — Gefunden 66,26 pC. wasserfreien Niederschlages.

Der durch Salzsäure abgeschiedene Niederschlag ist *Arsentrisulfid.* Die gefundene (sub a) Zusammensetzung stimmt so ziemlich mit der theoretischen überein, aufserdem giebt die ammoniakalische Lösung desselben mit Silbernitrat die dem Arsentrisulfid zukommende Reaction.

In Ammoniak löst sich das rothe Salz auf, aber nicht ohne Zersetzung, denn durch Verdampfen der ammoniakalischen Lösung erhält man das ursprüngliche Salz nicht mehr wieder. Wird die ammoniakalische Lösung mit überschüssigem Silbernitrat versetzt, der schwarze Niederschlag von Schwefelsilber abfiltrirt und das Filtrat mit verdünnter Salpetersäure neutralisirt, so entsteht ein gelber Niederschlag von *arsenigsaurem Silberoxyd.* Die rothen Krystalle verhalten sich in dieser Beziehung mithin wie ein sulfarsenigsaures Salz.

Auch in Natronlauge lösen sich die rothen Krystalle auf; beim Erhitzen dieser Lösung scheidet sich jedoch braunes

Digitized by Google

Arsen ab. Die vom Arsen abfiltrirte Lösung lieferte beim Verdunsten farblose nadelförmige Krystalle von $Na_3AsS_2O_2 . 10H_2O$. — Bei einem anderen derartigen Versuche erhielt ich aus der vom Arsen abfiltrirten Lösung aufserdem nadelförmige farblose Krystalle, welche in ihrer Zusammensetzung sich dem Geuther'schen Salze näherten. — Wahrscheinlich entstehen je nach der Concentration und Menge der verwendeten Natronlauge und nach der Kochdauer verschiedene Oxysulfarseniate. — Auf jeden Fall ist die soeben mitgetheilte Zersetzung durch kochende Natronlauge, wobei Arsen und Natriumoxysulfarseniate überhaupt gebildet werden, wichtig für die Erklärung der Natur der fraglichen rothen Verbindung.

Farbe, Krystallform, gefundene procentische Zusammensetzung und sonstige Eigenschaften (mit Ausnahme der quantitativen Verhältnisse bei Zersetzung mit Salzsäure) der im Vorhergehenden besprochenen rothen Arsenverbindung zeigen eine so auffallende Uebereinstimmung mit dem von Nilson beschriebenen trisulfarsensaurem Natron ($Na_2O . 2As_2S_2O_2 . 7H_2O$), dafs die Identität der beiden Substanzen kaum bezweifelt werden kann.

Vergleichen wir vorerst die betreffenden Analysenresultate:

	Nilson		Mittel	Mittel meiner Analysen
Na	6,54	6,37	6,45	6,10
As	44,82	45,36	45,09	45,88
S	26,00	26,29	26,15	25,93
H_2O	18,50	18,79	18,64	18,32
			96,38	96,23
	O (Differenz)		3,67	3,77
			100,00	100,00.

Die Durchschnittszahlen stimmen mithin gut überein. — Die in beiden Fällen aus der Differenz berechnete Sauerstoffmenge beträgt 3,67 resp. 3,77, im Durchschnitt 3,72 pC.

Digitized by Google

H. Nilson hat bei der Zersetzung seines rothen Salzes mit verdünnter Salzsäure in zwei Versuchen 76,54 pC. resp. 77,64 pC. unlöslichen Rückstands erhalten, darin durchschnittlich 54,12 pC. As und 35,16 S gefunden und angenommen, dafs das fehlende zu 100 [100 — (54,12 + 35,16) = 10,72 pC.] Sauerstoff wäre. — Diese Annahme führte zu der Formel $As_2S_3O_2$ und wäre mithin der bei der Zersetzung des rothen Salzes mit Salzsäure resultirende Niederschlag das Anhydrid der Trisulfarsensäure und die rothe ursprüngliche Verbindung das Natronsalz derselben. — Wie oben mitgetheilt, habe ich bei der entsprechenden Zersetzung mit Salzsäure blofs 65,55 bis 67,33 pC. unlöslichen *wasserfreien* Rückstandes gefunden und ermittelt, dafs derselbe blofses Arsentrisulfid ist.

Um mir volle Gewifsheit zu verschaffen, dafs auch in dieser Beziehung kein Unterschied zwischen den von mir aus Natriumsulfhydrat und Arsentrioxyd dargestellten und den nach H. Nilson aus Sodalösung und Arsentrisulfid erhaltenen rothen Krystallen besteht, habe ich nach H. Nilson's Angaben aus Arsentrisulfid mittelst Sodalösung, nur unter Einhaltung etwas abweichender Gewichtsverhältnisse, welche eine günstigere Ausbeute lieferten, das in Frage stehende rothe Salz dargestellt. — Bei der Analyse des so erhaltenen Präparates wurden 26,43 pC. S und 46,05 pC. As gefunden.

1,7548 g desselben wurden zwei Stunden mit verdünnter Salzsäure (1 : 6) gekocht, der gelbe unlösliche Rückstand im Wassertrockenschranke bis zum constanten Gewicht getrocknet und 67,90 pC. erhalten. Beim Erhitzen im Glaskölbchen erwies sich die Substanz noch als wasserhaltig.

Die quantitative Wasserbestimmung ergab, dafs diese 67,90 pC. aus 64,77 pC. wasserfreier Substanz und 3,13 pC. Wasser bestehen. — Diese Zahl nähert sich den von mir in den früher mitgetheilten Versuchen gefundenen Mengen, weicht aber wiederum bedeutend von den Nilson'schen Angaben ab.

Digitized by Google

Auf Grundlage sämmtlicher, von mir gemachten Beobachtungen bin ich der Ansicht, dafs das granatrothe Salz kein trisulfarsensaures Natron $Na_2O . 2 As_2S_3O_2 . 7 H_2O$, ist und erachte nachfolgende Gründe für diese meine Ansicht als mafsgebend :

1) Weichen die Analysenresultate und die der Nilson'schen Formel entsprechende theoretische Zusammensetzung allzusehr von einander ab :

	Theoretische Zusammensetzung $Na_2O . 2 As_2S_3O_2 . 7 H_2O$	Mittel der Nilson'schen Analysen	Mittel meiner Analysen
Na	6,18	6,45	6,10
As	*40,32*	*45,09*	*45,88*
S	25,81	26,15	25,93
H_2O	16,94	18,64	18,32
O	10,75	3,67	3,77.

Schon im Arsengehalte ist der Unterschied ein bedeutender, beim Sauerstoff jedoch ein so grofser [*anstatt 10,75 pC.* gefunden (aus der Differenz) durchschnittlich *3,67 und 3,77*, also blos *ein Drittel* der theoretischen Menge], dafs er durch blofse Verunreinigung der ursprünglichen Substanz nicht erklärt werden kann.

2) Wird das granatrothe Salz mit Natronlauge gekocht, so *scheidet sich* braunes *Arsen* ab und aus der Flüssigkeit krystallisiren farblose Natriumoxysulfarseniate.

3) Beim Erhitzen des gepulverten granatrothen Salzes im Glaskölbchen mit Soda bildet sich ein *Arsenspiegel.*

4) Die ammoniakalische Lösung des granatrothen Salzes giebt mit überschüssigem Silbernitrat und bei nachfolgendem Ansäuern mit Salpetersäure die Reaction eines sulfarsenigsauren Salzes.

H. Nilson hat diese Beobachtung auch schon selbst gemacht und war deshalb Anfangs versucht, die rothe Verbindung als ein oxysulfarsenigsaures Salz zu betrachten; doch

Digitized by Google

hat ihn schliefslich die Menge und Zusammensetzung des bei der Zersetzung mit Salzsäure gebildeten Niederschlages veranlafst, dieselbe trotz der Silberreaction als trisulfarsensaures Natron aufzufassen.

5) Der bei der Zersetzung der ursprünglichen Verbindung mit Salzsäure entstehende Niederschlag ist Arsentrisulfid.

Der gefundenen Zusammensetzung der rothen Verbindung und den bei der Zersetzung mit Salzsäure beobachteten Erscheinungen entspricht am ehesten die empirische Formel $Na_8As_{18}S_{24}O_7 . 30H_2O$.

	Berechnet	Gefunden im Mittel	
		Nilson	Preis
Na	6,23	6,45	6,10
As	45,66	45,09	45,88
S	26,02	26,15	25,93
O	3,79	3,67	3,77
H_2O	18,30	18,64	18,22
	100,00	100,00	100,00.

Bei der Zersetzung mit verdünnter Salzsäure :

$$Na_8As_{18}S_{24}O_7 + 8HCl = 8As_2S_3 + As_2O_3 + 8NaCl + 4H_2O$$

entstehen theoretisch 66,61 pC. As_2S_3, während von mir gefunden wurden 65,55 bis 67,33 pC.

Meiner Ansicht nach ist die granatrothe Verbindung zwar ein oxysulf*arsensaures* Salz, in welchem jedoch neben Natron auch *Arsendisulfid als schwach basischer Bestandtheil* enthalten ist und kommt ihr die Formel $4Na_2O . 6As_2S_2 . 3As_2S_4O . 30H_2O$ zu.

Nachfolgende Erwägungen unterstützen diese Auffassung :

1) Macht die rothe Farbe der Verbindung die Präexistenz des Arsendisulfides in derselben wahrscheinlich.

2) Ein Salz von der eben mitgetheilten Formel müfste sich mit Natronlauge folgendermafsen zersetzen :

$$4Na_2O . 6As_2S_2 . 3As_2S_4O + 10NaOH$$
$$= 6Na_3AsS_2O_2 + 6As_2S_2 + 5H_2O.$$

Digitized by Google

Das gebildete Arsendisulfid zersetzt sich in Gegenwart von überschüssigem Natron weiter unter Bildung von braunem Arsen und Geuther'schem Natriumoxysulfarseniate. In der That wurden diese sämmtlichen Zersetzungsproducte bei diesbezüglichen Versuchen (siehe oben) nachgewiesen.

3) Bei der Darstellung der granatrothen Verbindung bildet sich wirklich Arsendisulfid, welches sich theilweise als solches abscheidet.

Der Umstand, dafs die Verbindung gegenüber einigen tiefer eingreifenden Reagentien sich wie ein oxysulfarsenigsaures Salz verhält, kann der eben mitgetheilten Auffassung nicht besonders hinderlich sein, nachdem bei der geringen Stabilität derselben bei Einwirkung der betreffenden Agentien leicht eine derartige Umsetzung des Arsendisulfides und der Oxysulfarsensäure eintreten kann, dafs Arsen, Schwefel und Sauerstoff derselben als Arsentrisulfid und arsenige Säure zum Vorschein kommen.

III. Verhalten von Natriumsulfarseniat zu den Salzlösungen einiger Schwermetalle.

Im Verlaufe meiner Untersuchungen über Arsenverbindungen habe ich auch das Verhalten von Natriumsulfarseniat ($Na_3AsS_4 . 8H_2O$) zu den Salzlösungen einiger Schwermetalle geprüft.

a) *Natriumsulfarseniat und Silbersalze.*

Der Verlauf der Reaction ist ein verschiedener, je nachdem ein Ueberschufs des einen oder des anderen Salzes verwendet wird.

Vermischt man eine Lösung des Natriumsulfarseniats mit *überschüssigem* Silbernitrat, so entsteht bekanntlich ein schwarzer Niederschlag von Schwefelsilber; die filtrirte Lösung liefert, mit Ammoniak neutralisirt, einen gelben Niederschlag von arsenigsaurem Silberoxyd.

Digitized by Google

Wird jedoch die Lösung des Natriumsulfarseniates vor der Fällung mit Silbernitrat mit Ammoniak versetzt, so liefert die vom gebildeten Schwefelsilber abfiltrirte Lösung bei der Neutralisation mit Salpetersäure einen rothbraunen Niederschlag von Silberarseniat.

Die eben mitgetheilten Reactionen sind freilich schon lange bekannt, doch ist bisher nicht erklärt worden, warum, je nachdem die Fällung bei Gegenwart oder Abwesenheit von Ammoniak vorgenommen wird, Arsensäure resp. arsenige Säure entsteht.

Im Verlaufe einer diesbezüglichen, von mir gemeinschaftlich mit Herrn Dr. Raýman durchgeführten Untersuchung*) wurde gefunden, dafs der Verlauf der Reaction eventuell den nachfolgenden Zersetzungsgleichungen entspricht.

I. $Na_3AsS_4 + 8\,AgNO_3 + 4\,H_2O = 4\,Ag_2S + H_3AsO_4 + 5\,HNO_3 + 3\,NaNO_3.$

II. $Na_3AsS_4 + 8\,AgNO_3 + 4\,H_2O = 4\,Ag_2S + H_3AsO_3 + 5\,HNO_3 + 3\,NaNO_3 + O.$

III. $Na_3AsS_4 + 6\,AgNO_3 + 3\,H_2O = 3\,Ag_2S + H_3AsO_3 + 3\,HNO_3 + 3\,NaNO_3 + S.$

Der in Gleichung II vorkommende Sauerstoff entweicht nicht als solcher, sondern oxydirt eine entsprechende Menge Schwefel zu Schwefelsäure.

Im Sinne der Gleichung I vollzieht sich die Zersetzung, wenn Natriumsulfarseniat mit überschüssiger ammoniakalischer Silbernitratlösung behandelt wird.

Wird Silbernitrat im Ueberschufs jedoch ohne Ammoniak angewendet, so verläuft die Reaction gleichzeitig nach sämmtlichen drei Gleichungen und werden etwa 63 pC. des Gesammtarsens in arsenige Säure verwandelt, der Rest tritt als

*) Die Resultate dieser Untersuchung wurden ausführlich nebst den zugehörigen Beleganalysen im „Bulletin de la société chimique **47**, 892“ veröffentlicht (Referat : Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, III, 684; daselbst irrthümlich blofs Raýman citirt).

Digitized by Google

Arsensäure auf*). Wird die Fällung unter Zusatz von Salpetersäure vorgenommen, so steigt mit der Menge der zugesetzten Salpetersäure auch die Menge der gebildeten arsenigen Säure.

Dieser verschiedene Verlauf der Reaction läfst sich auf folgende Weise erklären. Die Arsensäure ist eine starke Säure, deren thermischer Effect mit dem Effect der stärksten Säuren verglichen werden kann.

$$(H_3AsO_4, NaOH) = 14990 \text{ Kal.}$$
$$(H_3PO_4, NaOH) = 14830 \text{ Kal.}$$

Die arsenige Säure mufs in ihrem Verhalten zu Basen jedoch als eine nur schwache Säure betrachtet werden:

$$As_2O_3, 1 \text{ Mol. } NaOH = 7300 \text{ Kal.},$$

und ist sogar nicht frei von basischen Eigenschaften (Löslichkeit des Arsentrioxydes in Säuren, Verbindung desselben mit Schwefelsäure u. s. f.).

Ist bei der Einwirkung von Silbernitrat auf Natriumsulfarseniat Ammoniak zugegen, so bewirkt dieses die Bildung der starken Säure, der Arsensäure, während die Abwesenheit einer starken Base und Gegenwart resp. Bildung einer Säure einen solchen Verlauf der Reaction bedingt, bei welcher das eher basische Arsentrioxyd entsteht, und zwar, je mehr Säure vorhanden ist, um so mehr Arsentrioxyd wird gebildet.

---

*) Dafs die vom Schwefelsilber abfiltrirte Lösung bei der Neutralisation mit Ammoniak blofs einen gelben Niederschlag (Ag_3AsO_3) liefert, erklärt sich aus dem Umstande, dafs der gröfste Theil des gleichzeitig gebildeten arsensauren Silberoxydes beim Schwefelsilber zurückbleibt. Aus einem Gemische von arsenig- und arsensaurem Silberoxyd löst nämlich eine zur Lösung beider Salze ungenügende Menge Salpetersäure vorerst das arsenigsaure Salz auf; dieser Fall tritt eben bei der Zersetzung von Natriumsulfarseniat mit neutraler Silbernitratlösung ein. Gegen Ammoniak verhält sich das Gemisch der beiden genannten Silbersalze umgekehrt.

Digitized by Google

Dafs die Gegenwart von Ammoniak, eventuell von freier Säure, den Verlauf der Reaction in eben angedeuteter Weise zu beeinflussen vermag, erhellt übrigens auch aus dem Verhalten von Arsenwasserstoff zu einer Silbernitratlösung.

Beim Einleiten von Arsenwasserstoff in ein Lösung von Silbernitrat verläuft bekanntlich die Reaction folgendermafsen:

$$AsH_3 + 6\,AgNO_3 + 3\,H_2O = 6\,Ag + 6\,HNO_3 + H_3AsO_3.$$

Verwendet man jedoch eine ammoniakalische Silbernitratlösung, so entsteht Arsensäure:

$$AsH_3 + 8\,AgNO_3 + 4\,H_2O = 8\,Ag + 8\,HNO_3 + H_3AsO_4.$$

Wir haben es hier augenscheinlich mit einer sog. prädisponirenden Reaction zu thun, deren eine hinlängliche Zahl in der Chemie bekannt ist.

Bei allmählichem Zusatz von Silbernitrat zu einer überschüssigen Lösung von Natriumsulfarseniat entstehen lichtgefärbte, gelbe bis orangefarbige Niederschläge, welche jedoch leicht, besonders rasch beim Erwärmen, sich dunkler färben. — Wahrscheinlich entsteht hier vorerst das normale *Silbersulfarseniat* (Ag_3AsS_4), welches jedoch unbeständig ist und besonders leicht beim Erwärmen Schwefelsilber abspaltet. — Reines Ag_3AsS_4 darzustellen ist mir bisher nicht gelungen.

Versetzt man die Natriumsulfarseniatlösung vorerst mit einer hinreichenden Menge von Cyankalium und dann mit einer zur vollständigen Fällung ungenügenden Menge von Silbernitrat, so resultiren je nach dem Verhältnisse, in welchem die bezeichneten Substanzen verwendet werden, orangerothe bis bräunliche Niederschläge. — Wenn man im letzteren Falle noch Cyankalium hinzufügt und einige Tage in einem verschlossenen Kolben stehen läfst, so verliert sich die dunkle Färbung, und am Boden des Gefäfses lagern sich lichter oder dunkler roth gefärbte Kryställchen von künstlichem *Proustit* Ag_3AsS_3 ab.

Digitized by Google

	Berechnet	Gefunden
Ag_3	65,41	64,65
As	15,16	15,25
S_3	19,43	19,64
	100,00	99,54.

b) *Natriumsulfarseniat und Mercurisalze.*

Beim Vermischen der Lösungen gleicher Gewichtstheile Natriumsulfarseniat und Mercurichlorid entsteht ein orangegelber Niederschlag, welcher sich beim Erwärmen der Flüssigkeit schwärzt. Der in der Kälte gefällte und mit kaltem Wasser gewaschene Niederschlag färbte sich beim Trocknen bei 100° olivengrün. Beim Erhitzen im Glaskölbchen färbt sich die Substanz schwarz und wird krystallinisch, schmilzt bei weiterem Erhitzen und verflüchtigt sich schliefslich unter Bildung eines schwarzen Sublimates von Schwefelquecksilber und eines gelben von Schwefelarsen.

Der Analyse des bei 100° C getrockneten Niederschlages zufolge ist derselbe *Mercurisulfarseniat* $Hg_3(AsS_4)_2$.

	Berechnet	Gefunden
Hg_3	59,63	59,85
As_2	14,90	14,91
S_8	25,47	25,79
	100,00	100,55.

Vermischt man die Natriumsulfarseniatlösung mit überschüssigem Quecksilberchlorid und erhitzt, so verwandelt sich der Anfangs gebildete orangefarbene Niederschlag in einen weifsen pulverförmigen Körper, $2HgS.HgCl_2$. Gefunden wurden 79,74 pC. Hg und 8,45 pC. Cl (S wurde quantitativ nicht bestimmt), $2HgS.HgCl_2$ verlangt 81,63 pC. Hg und 9,66 pC. Cl.

c) *Natriumsulfarseniat und Kupfersalze.*

Beim Vermischen der Lösungen von Natriumsulfarseniat und Kupfervitriol (auf 2 Gwth. $Na_3AsS_4.8H_2O$: 3 Gwth. $CuSO_4$.

Digitized by Google

$5\,H_2O$) entsteht ein rothbrauner Niederschlag, welcher seine Farbe beim Erhitzen der Flüssigkeit nicht ändert. Derselbe wurde mit heifsem Wasser ausgesüfst und bei 100° getrocknet.

Die gefundene Zusammensetzung entspricht der Formel $Cu_3(AsS_4)_2$, und ist der bei 100° getrocknete Niederschlag mithin *Cuprisulfarseniat.*

	Berechnet	Gefunden
Cu_3	31,84	31,46
As_2	25,16	25,11
S_8	43,00	43,22
	100,00	99,79.

Beim Erhitzen unter Abschlufs der Luft entsteht ein Sublimat von Schwefelarsen und Schwefel, und der Rückstand bildet eine dunkelgraue, halbmetallglänzende, krystallinische Masse; der Gewichtsverlust betrug 32,10 pC. Der nichtflüchtige Rückstand enthielt 47,63 pC. Cu, 19,44 pC. As und 32,40 pC. S, welche Zusammensetzung der Formel Cu_3AsS_4 ($3\,Cu_2S\,.\,As_2S_5$) entspricht. Der beim Erhitzen des Cuprisulfarseniates verbleibende Rückstand ist mithin *Cuprosulfarseniat.*

Die Zersetzung dürfte folgendermafsen verlaufen:

$$2\,Cu_3As_2S_8 = 2\,Cu_3AsS_4 + As_2S_3 + 5\,S.$$

Dieselbe bedingt einen Gewichtsverlust von 34,02 pC., während gefunden wurden 32,10 pC.

Kocht man den obigen rothbraunen Niederschlag mit einer Lösung von Kupfersulfat, so verwandelt sich derselbe in schwarzes Schwefelkupfer; dasselbe bildet sich direct beim Vermischen der kochenden Lösungen von überschüssigem Kupfersulfat und Natriumsulfarseniat. Das Filtrat enthält arsenige Säure.

d) *Natriumsulfarseniat und Zinksalze.*

Beim Eintropfen einer verdünnten Zinkvitriollösung in eine concentrirte Natriumsulfarseniatlösung bildet sich ein gelblicher Niederschlag, welcher sich jedoch rasch wieder löst.

Digitized by Google

Hält man mit dem Zusatze des Zinksalzes ein, sobald der Niederschlag nur sehr langsam in Lösung übergeht, so scheidet sich binnen Kurzem aus der Flüssigkeit ein gelblicher krystallinischer Niederschlag ab. Aus der abgegossenen Lösung schieden sich bei längerem Stehen noch weitere krystallinische Krusten an den Wänden und am Boden des Gefäfses ab, mitunter auch gröfsere, bis 0,5 mm lange Kryställchen.

Diese krystallinische Substanz ist *Natriumzinksulfarseniat* $NaZnAsS_4 . 4H_2O$. Die Analysenresultate verschiedener Präparationen (zwischen Filtrirpapier getrocknet) sind in der folgenden Uebersicht zusammengestellt :

	Berechnet	Gefunden			
Zn	17,90	16,38	16,75	15,45	16,58
Na	6,34	—	—	7,30	—
As	20,64	19,87	19,75	18,57	—
S_4	35,28	35,18	—	36,98	35,27
$4H_2O$	19,84	—	20,27	—	—
	100,00.				

In heifsem Wasser löst sich das Salz ziemlich leicht, scheidet sich jedoch beim Erkalten der Lösung nicht mehr wieder als solches ab, sondern es entsteht ein lichtgelber flockiger Niederschlag von Zinksulfarseniat.

Beim Vermischen kalter Lösungen von Zinkvitriol und Natriumsulfarseniat (auf 3 Gwth. $ZnSO_4 . 7H_2O$: 2 Gwth. $Na_3AsS_4 . 8H_2O$) bildet sich ein voluminöser gelblicher Niederschlag, welcher beim Erhitzen sich zu lichtgelben Flocken zusammenballt. Derselbe ist *Zinksulfarseniat* $Zn_3(AsS_4)_2$.

	Berechnet	Gefunden	
Zn_3	32,31	—	32,19
As_2	24,99	22,92	23,75
S_8	42,70	42,19	42,23
	100,00		98,17.

Beim Versetzen von überschüssiger Zinksulfatlösung mit relativ wenig Natriumsulfarseniat und etwa einhalbstündigem

Digitized by Google

Kochen wird der Anfangs gelbliche Niederschlag weifs und ist dann *Schwefelzink*. Ein derartiger getrockneter Niederschlag enthielt blofs 0,3 pC. As, daneben 33,16 pC. Zn, während ZnS 33,0 pC. Zn verlangt.

Soweit ich also bisher das Verhalten des Natriumsulfarseniates zu den Lösungen verschiedener Metallsalze (Ag, Hg, Cu, Zn) untersucht habe, wurde gefunden, dafs bei Ueberschufs der ersteren Verbindung Niederschläge der betreffenden Metallsulfarseniate entstehen, von denen einige (Ag, Hg) unbeständig sind und namentlich beim Erwärmen der Flüssigkeit unter Abspaltung des Sulfides (Ag_2S, HgS) sich zersetzen. Bei Anwendung von überschüssigem Metallsalze entstehen die zugehörigen Sulfide.

Unter gleichzeitiger Anwendung von Cyankalium und überschüssigem Natriumsulfarseniat entsteht mit Silbersalzen sulfarsenigsaures Silber; vorläufige Beobachtungen machen es wahrscheinlich, dafs auch bei Anwendung anderer Metallsalze eine ähnliche Reduction zu sulfarsenigsaurem Salze eintritt.

Anorgan. Laboratorium der böhmisch-technischen Hochschule in Prag.

Ueber Alkylderivate des Hydroxylamins;

von *Robert Behrend* und *Karl Leuchs*.

I. Mittheilung.

(Eingelaufen am 1. März 1890.)

Die vorliegende Untersuchung wurde in der Hoffnung unternommen, dafs die Kenntnifs der Alkylderivate des Hydroxylamins zur richtigen Beurtheilung der merkwürdigen Isomerieverhältnisse, welche von Lossen, Victor Meyer, Beckmann und deren Mitarbeitern an verschiedenen Derivaten des

Digitized by Google

Hydroxylamins beobachtet sind, beitragen könnte. Gerade die Alkylsubstitute, die einfachsten Derivate des Hydroxylamins, sind bis jetzt viel weniger genau untersucht, als man bei der Wichtigkeit derselben erwarten sollte.

Die structurchemische Hypothese läfst fünf verschiedene Verbindungen, in welchen ein oder mehrere Wasserstoffatome des Hydroxylamins durch dasselbe Alkyl vertreten sind, voraussehen. Bezeichnen wir diejenigen Körper, in denen der Hydroxylwasserstoff substituirt ist, als α-, die anderen als β-Verbindungen, so erhalten wir folgende Bezeichnungsweise :

H_2NOR	$RHNOH$	$RHNOR$	R_2NOH
α-Monalkyl-	β-Monalkyl-	α-Dialkyl-	β-Dialkyl-

R_3NOR

Trialkyl-Hydroxylamin.

Diese Nomenclatur reicht auch für alle Alkylderivate des Hydroxylamins mit verschiedenen Alkylen aus, so lange es sich nicht um die Reihenfolge handelt, in welcher zwei verschiedene an Stickstoff gebundene Radicale eingeführt sind. In letzterem Falle wird man zweckmäfsig, dem Vorgange Lossen's folgend, die Reihenfolge bei der Formulirung durch Zahlen andeuten, welche beim Aussprechen weggelassen werden können; z. B. $\left.\begin{matrix}1)\ CH_3\\2)\ C_2H_5\end{matrix}\right\}NOH$ = β-Methyl-Aethylhydroxylamin.

Von den Alkylderivaten des Hydroxylamins waren beim Beginn unserer Untersuchungen folgende bekannt :

α-Methyl- und α-Aethylhydroxylamin sind von Lossen und seinen Schülern durch Spaltung der entsprechenden Ester der Aethylbenzhydroxamsäure *) und Benzhydroxamsäure **) dargestellt.

---

*) Diese Annalen **182**, 220 und **205**, 273.

) Waldstein, daselbst **181, 384.

Digitized by Google

Ein Diäthylhydroxylamin von unbekannter Constitution gewann Lossen*) als Nebenproduct bei der Darstellung des Hydroxylamins durch Reduction des Salpeteräthers.

Janny**) erhielt α-Benzylhydroxylamin durch Spaltung des Benzyläthers des Acetoxims.

β-Dibenzylhydroxylamin entsteht nach Schramm***) durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Hydroxylamin. Walder †) hat diesen Körper eingehend untersucht und durch weitere Einwirkung von Benzylchlorid in Tribenzylhydroxylamin vom Schmelzpunkt 119° übergeführt. Es sei hier bemerkt, dafs es uns nicht gelungen ist, die letztere Verbindung wieder zu erhalten.

Auf einige andere Alkylderivate, welche während der Ausführung unserer Untersuchung von anderer Seite beschrieben wurden, werden wir später zurückkommen.

I. Benzylderivate des Hydroxylamins.

Das nächste Ziel der vorliegenden Arbeit mufste die Darstellung von Repräsentanten derjenigen Reihen der alkylirten Hydroxylamine sein, von denen solche noch nicht bekannt waren, also der β-Monalkyl- und der α-Dialkylderivate. Es zeigte sich bald, dafs die Benzylderivate sich für den vorliegenden Zweck am besten eigneten.

α-Benzylhydroxylamin $H_2NOC_7H_7$.

Das α-Benzylhydroxylamin wurde nach dem Vorgange von Janny ††) durch Spaltung von Benzylacetoxim mit Salzsäure dargestellt.

---

*) Diese Annalen Suppl. **6**, 238.

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16, 175.

***) Daselbst **16**, 2184.

†) Daselbst **19**, 1626 und 3287, sowie **20**, 1751.

††) a. a. O.

Digitized by Google

$$(CH_3)_2C{=}NOC_7H_7 + HCl + H_2O = H_2NOC_7H_7 . HCl + (CH_3)_2CO.$$

Zur Erzielung guter Ausbeuten bedarf die Methode Janny's einiger Abänderung. Dampft man nämlich Benzylacetoxim mit concentrirter Salzsäure ein, so erhält man nur äufserst wenig Benzylhydroxylamin, da einmal der Aether nur schwierig angegriffen wird und sich daher theilweise verflüchtigt, andererseits aber das entstandene Benzylhydroxylamin zum grofsen Theil in Hydroxylamin und Benzylchlorid zerfällt. Man darf daher das Erhitzen mit Salzsäure nur kurze Zeit fortsetzen, mufs ferner Sorge tragen, dafs das Benzylacetoxim in möglichst innige Berührung mit der Salzsäure kommt und schliefslich das überschüssige Benzylacetoxim sowie die bei der Spaltung entstehenden Oele entfernen, in denen sich anderenfalls der gröfste Theil des salzsauren Benzylhydroxylamins auflöst. Folgendes Verfahren hat sich als zweckmäfsig bewährt.

In einem Kolben werden 10 cbcm Benzylacetoxim mit 50 cbcm concentrirter Salzsäure 10 bis 15 Minuten erhitzt, während gleichzeitig ein Luftstrom durch die Flüssigkeit gesaugt wird. Das Destillat wird in einem Kühler verdichtet und in einer Vorlage aufgefangen. Nach dem Erkalten ist der Kolben von einem Brei des in concentrirter Salzsäure schwerlöslichen salzsauren Benzylhydroxylamins erfüllt. Das Salz wird an der Saugpumpe filtrirt, das Filtrat in den Kolben zurückgebracht und von neuem mit 10 cbcm Benzylacetoxim in derselben Weise erhitzt. So fährt man fort, bis die Salzsäure gröfstentheils überdestillirt ist. Alsdann wird das aus Benzylacetoxim, indifferenten Oelen und Salzsäure bestehende Destillat in den Kolben zurückgebracht und in derselben Weise behandelt. Man mufs jetzt aber etwas länger erhitzen, um reichliche Ausscheidungen von salzsaurem Benzylhydroxylamin zu erhalten. Infolge dessen bildet sich jetzt auch etwas salz-

Digitized by Google

saures Hydroxylamin, welches aber in der Salzsäure gelöst bleibt. Die Verarbeitung der Destillate lohnt nicht mehr, wenn eine Probe derselben, im Reagensrohr kurze Zeit erhitzt, kein salzsaures Salz mehr ausscheidet. Man gewinnt auf diese Weise aus dem rohen, nur mit Wasserdampf destillirten Benzylacetoxim 50 bis 60 pC. der berechneten Menge an salzsaurem Benzylhydroxylamin. Das Salz ist nach dem Waschen mit Aether rein. Aus heifser concentrirter Salzsäure kann es ohne Zersetzung umkrystallisirt werden, vorausgesetzt, dafs man nicht zu lange erhitzt. Es krystallisirt in grofsen, dünnen, biegsamen, silberglänzenden Blättchen und sublimirt bei 230 bis 260° ohne zu schmelzen. In kaltem Wasser löst sich das Salz reichlich, ebenso in heifsem Alkohol, aus dem es in Blättchen krystallisirt. Fehling'sche Lösung wird nicht reducirt.

0,1987 g Substanz gaben 0,1738 AgCl.

	Berechnet für $H_2NOC_7H_7 . HCl$	Gefunden
Cl	22,21	22,24.

Die freie Base stellt ein mit Wasserdämpfen flüchtiges farbloses Oel dar, welches unter Atmosphärendruck unter theilweiser Zersetzung, bei 30 mm aber unzersetzt bei 118 bis 119° destillirt.

Zur Identificirung führt man das Benzylhydroxylamin zweckmäfsig in den entsprechenden Harnstoff über. Man erhält denselben durch Versetzen der Lösung des Chlorhydrates in heifsem Wasser mit Kaliumcyanat. Beim Erkalten krystallisiren reichlich flache Nadeln, die bei 137 bis 138° schmelzen.

0,2144 g Substanz gaben 0,4551 CO_2 und 0,1198 H_2O.

0,1943 g „ „ 27,4 cbcm Stickgas bei 6° und 763 mm Druck.

	Berechnet für $CON_2H_6O . C_7H_7$	Gefunden
C	57,79	57,88
H	6,03	6,20
N	16,91	17,22.

Digitized by Google

Den Nachweis, dafs im α-Benzylhydroxylamin das Benzyl durch Vermittelung des Sauerstoffs an Stickstoff gebunden ist, hat Janny*) durch Erhitzen der Base mit Jodwasserstoffsäure geliefert. Er erhielt dabei Benzyljodid und Ammoniak. Beckmann**) hat kürzlich diese Thatsache bestätigt und gleichzeitig gefunden, dafs das isomere β-Benzylhydroxylamin, welches Benzyl an Stickstoff gebunden enthält, durch Jodwasserstoffsäure zu Benzylamin reducirt wird. Ganz analog hat Gürke***) das von ihm dargestellte Aethylhydroxylamin als α-Verbindung charakterisirt, indem er nachwies, dafs dasselbe durch Salzsäure in Chloräthyl und andererseits Hydroxylamin und Ammoniak gespalten wird. Ebenso zerfällt nach Beckmann †) Benzylhydroxylamin theilweise schon beim Eindampfen mit Salzsäure, vollständig aber bei längerem Kochen in Benzylchlorid, Hydroxylamin und Salmiak. Wir können diese Beobachtung bestätigen und erwähnen nur noch, dafs wir das bei der Reaction entstehende Benzylchlorid isolirt und durch Geruch und Siedepunkt identificirt haben.

α-Dibenzylhydroxylamin $H(C_7H_7)$–$NO(C_7H_7)$
und Tribenzylhydroxylamin $(C_7H_7)_2NO(C_7H_7)$.

Bei der Einwirkung gleicher Moleküle α-Benzylhydroxylamin und Benzylchlorid auf einander entstehen stets α-Dibenzyl- und Tribenzylhydroxylamin neben einander. Man thut daher gut, um das Benzylhydroxylamin auszunutzen, einen Ueberschufs von Benzylchlorid zu verwenden. Man kocht zweckmäfsig 6 g salzsaures Benzylhydroxylamin, 7,2 g Benzylchlorid, 13,5 g krystallisirte Soda und 36 cbcm 80 procentigen

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 176.

) Daselbst **23, 1533.

***) Diese Annalen **205**, 275.

†) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 515.

Digitized by Google

Alkohol 3 Stunden am Rückflufskühler. Nachdem man den Alkohol gröfstentheils abdestillirt hat, übersättigt man mit concentrirter Salzsäure. Der erhaltene Salzbrei wird mit etwa 50 cbcm Wasser und etwas Aether durchgeschüttelt. Chlornatrium und etwas unverändertes salzsaures Benzylhydroxylamin gehen in die wässerige Lösung, das sehr schwer lösliche salzsaure Dibenzylhydroxylamin bleibt ungelöst, während das Chlorhydrat des Tribenzylhydroxylamins durch Wasser zersetzt wird und die Base an den Aether abgiebt.

Durch Filtration und Waschen mit Aether isolirt man zunächst das salzsaure Dibenzylhydroxylamin und reinigt dasselbe durch Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol. Die alkoholische Mutterlauge enthält noch etwas Tribenzylhydroxylamin und wird daher mit der ätherischen Lösung weiter verarbeitet. Aus 6 g salzsaurem Benzylhydroxylamin gewinnt man 3 bis 4 g salzsaures Dibenzylhydroxylamin. Das Salz löst sich reichlich in heifsem Alkohol und krystallisirt beim Erkalten in breiten glänzenden Nadeln. In Wasser ist es sehr schwer löslich, beim Erwärmen wird es unter Oelabscheidung theilweise zersetzt; Zusatz von Salzsäure verhindert die Zersetzung, vermindert aber gleichzeitig die Löslichkeit noch mehr. Es krystallisirt aus salzsäurehaltigem Wasser in Nädelchen, die häufig federfahnenartig angeordnet sind.

Im Capillarrohr erhitzt, sintert das Salz allmählich, bei 170° ist es völlig geschmolzen; gleichzeitig tritt Zersetzung ein.

Die aus reinem Salz abgeschiedene Base ist ölig und zeigt keine Neigung zum Krystallisiren. Mit Wasserdämpfen ist sie, wenngleich schwer, flüchtig; auf Fehling'sche Lösung wirkt sie nicht ein. Mit Benzoylchlorid liefert sie ein bei 66° schmelzendes Benzoylderivat.

Die Analyse des salzsauren Salzes ergab folgende Zahlen:

0,1945 g gaben 0,4808 CO_2 und 0,1166 H_2O.
0,2779 g „ 13,7 cbcm Stickgas bei 12° und 736 mm Druck.
0,1969 g „ 0,1112 AgCl.

Digitized by Google

	Berechnet für $H(C_7H_7)NO(C_7H_7) . HCl$	Gefunden
C	67,32	67,40
H	6,42	6,67
N	5,63	5,65
Cl	14,21	13,96.

Wie oben erwähnt, entsteht bei der Darstellung des Dibenzylhydroxylamins neben diesem Tribenzylhydroxylamin, welches bei der Verarbeitung des Reactionsproductes in den Aether übergeht. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt ein Oel, aus welchem durch Destillation mit Wasserdampf zunächst stickstofffreie Körper entfernt werden. Bei sehr lange fortgesetztem Erhitzen gehen auch geringe Mengen des Tribenzylhydroxylamins in das Destillat über. Das nicht verflüchtigte Oel wird mit Aether aufgenommen, die Lösung mit verdünnter Salzsäure, dann mit Sodalösung gewaschen, getrocknet und der Aether entfernt. Das hinterbleibende Oel besteht gröfstentheils aus Tribenzylhydroxylamin.

0,2437 g gaben 0,7288 CO_2 und 0,1536 H_2O.

0,2636 g „ 12,4 cbcm Stickgas bei 10° und 723 mm Druck.

	Berechnet für $(C_7H_7)_3NO$	Gefunden
C	83,14	81,94
H	6,94	7,01
N	4,63	5,34.

Zur Isolirung des reinen Tribenzylhydroxylamins benutzt man entweder das Platindoppelsalz oder das Pikrat.

Das erstere fällt beim Vermischen der alkoholischen Lösung der Base mit Chlorplatinwasserstoffsäure als schwer löslicher krystallinischer Niederschlag, der aus heifsem Alkohol in charakteristischen, von Prismen- und Domenflächen begrenzten Krystallen erhalten wird. Das Salz schmilzt bei 155 bis 157° unter Zersetzung.

0,2098 g gaben 0,3807 CO_2, 0,0866 H_2O und 0,0406 Pt.

0,2022 g „ 0,1700 AgCl.

0,3150 g „ 7,3 cbcm Stickgas bei 8° und 746 mm Druck.

Digitized by Google

	Berechnet für $[N(C_7H_7)_3O]_2H_2PtCl_6$	Gefunden
C	49,62	49,48
H	4,34	4,59
N	2,76	2,78
Pt	19,17	19,36
Cl	20,94	20,79.

Das Pikrat krystallisirt aus der heifsen alkoholischen, mit Pikrinsäure versetzten Lösung der Base in monosymmetrischen, schwefelgelben Krystallen, welche sehr spitzen Rhomboëdern gleichen. Der Schmelzpunkt liegt bei 131 bis 132°, nachdem bei 128° Erweichen eingetreten ist.

Das salzsaure Salz erhält man durch Verreiben der Base mit concentrirter Salzsäure. Durch Wasser wird es sofort zersetzt, gleichwohl läfst es sich aus heifser concentrirter Salzsäure, in der es sich schwierig löst, umkrystallisiren. Es schmilzt bei 91° nach vorherigem Erweichen.

0,1802 g gaben 0,0743 AgCl.

	Berechnet für $N(C_7H_7)_3O.HCl$	Gefunden
Cl	10,44	10,19.

Aus der ätherischen Lösung der Base fällt das salzsaure Salz beim Einleiten von Chlorwasserstoffgas zunächst ölig, aber beim Verdunsten des Aethers erstarrt es zu den bei 91° schmelzenden Krystallen.

Aus 6 g salzsaurem α-Benzylhydroxylamin entstehen durchschnittlich 3 bis 4 g rohes Tribenzylhydroxylamin. Aus diesem erhält man aber sowohl mit Hülfe von Pikrinsäure, wie auch mit Platinchlorid nur etwa die Hälfte der berechneten Menge der betreffenden Salze. Auch aus den Mutterlaugen läfst sich wenig mehr gewinnen. — Da nun die Analyse des rohen Oeles annähernd auf Tribenzylhydroxylamin stimmende Zahlen geliefert hatte, so führte uns das zu der Vermuthung *), dafs

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 615.

Digitized by Google

noch ein isomerer nichtbasischer Körper darin enthalten sei. Die Mutterlauge des Pikrates wurde daher stark eingeengt, wobei noch geringe Mengen des Salzes und überschüssige Pikrinsäure krystallisirten. Die letzten Laugen wurden mit Natronlauge behandelt und das abgeschiedene Oel mit Aether ausgezogen. Die Analyse dieses Oeles lieferte nun Zahlen, welche von den für Tribenzylhydroxylamin berechneten stark abweichen.

0,2475 g gaben 0,6791 CO_2 und 0,1634 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	83,14	74,41
H	6,94	7,35.

Natürlich hatten sich die Verunreinigungen des rohen Oeles hier stark angehäuft. Behandelte man das Product neuerdings mit Wasserdampf, so gingen wieder stickstofffreie Verbindungen über; der Rückstand lieferte aber nunmehr mit Pikrinsäure weitere Mengen von Tribenzylhydroxylaminpikrat. Es ist natürlich nicht ausgeschlossen, dafs neben dem basischen Tribenzylhydroxylamin ein isomerer, nicht basischer Körper entsteht, der bei den Versuchen zur Reinigung in ersteres übergeht; viel wahrscheinlicher ist es jedoch, dafs die Krystallisation der Salze des Tribenzylhydroxylamins durch die beigemengten Verunreinigungen verhindert wird.

Spaltung des α-Dibenzylhydroxylamins durch Salzsäure : β-Benzylhydroxylamin $(C_7H_7)HNOH$.

Auf Grund der Entstehung des oben beschriebenen Dibenzylhydroxylamins aus α-Benzylhydroxylamin, wie auch seiner Eigenschaften, die von denen des isomeren von Schramm*) dargestellten und von Walder**) als β-Verbindung charakterisirten Körpers völlig verschieden sind, war es anzunehmen,

*) a. a. O.

**) Ber. d. deutsch. chem. Ges. a. a. O.

Digitized by Google

dafs unser Dibenzylhydroxylamin die α-Verbindung darstelle. Der Beweis konnte durch Spaltung der Base mit concentrirter Salzsäure erbracht werden, wobei neben Benzylchlorid das noch unbekannte β-Benzylhydroxylamin oder Benzylamin zu erwarten war.

$$(C_7H_7)HNO(C_7H_7).HCl + HCl = (C_7H_7)HNOH.HCl + (C_7H_7)Cl.$$

In der That bildet sich schon beim Kochen von α-Dibenzylhydroxylamin mit concentrirter Salzsäure Benzylchlorid, freilich viel langsamer als aus α-Monobenzylhydroxylamin. Am besten erhitzt man im Rohre auf 130°, bis das schwerlösliche salzsaure Dibenzylhydroxylamin völlig verschwunden ist, was etwa 3 Stunden in Anspruch nimmt. Das Rohr öffnet sich ohne Druck, auf der klaren Lösung schwimmt ein Oel, welches sich durch Siedepunkt und Geruch als Benzylchlorid erweist.

Die salzsaure Lösung hinterläfst beim Eindampfen ein öliges Chlorhydrat, welches in der Kälte krystallinisch erstarrt. Die Menge desselben entspricht der nach obiger Gleichung berechneten. Die weitere Reinigung ist allerdings nicht ohne ziemlich beträchtliche Verluste möglich. Man fällt am besten die concentrirte Lösung in wasserfreiem Alkohol mit Aether. Man erhält das Salz auf diese Weise, je nach der Schnelligkeit der Ausscheidung in glänzenden Blättchen, flachen Nadeln oder gut ausgebildeten Prismen. Die Messung der letzteren, wie auch die weiteren, in dieser Abhandlung mitgetheilten Krystallmessungen verdanken wir der Freundlichkeit des Herrn Dr. A. Fock.

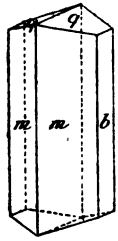
Das gemessene Salz war aus Benzylisobenzaldoxim, welches seinerseits aus β-Dibenzylhydroxylamin erhalten war, dargestellt (s. weiter unten).

Salzsaures β-Benzylhydroxylamin.

Krystallsystem : monosymmetrisch.

Digitized by Google

$$a : b : c = 0{,}8526 : 1 : 0{,}3404.$$
$$\beta = 89^{0}17'.$$



Beobachtete Formen : b = {010} ∞ P̄ ∞, m = {110} ∞ P und q = {011} P̄ ∞.

Die farblosen trüben Krystalle zeigen prismatischen Habitus und sind bis zu 3 mm dick und 10 mm lang. Die Symmetrieebene b tritt meistens nur untergeordnet auf.

	Beobachtet	Berechnet
m : m = (110) : ($1\bar{1}0$) =	$80^{0}54'$	—
q : q = (011) : ($0\bar{1}1$) =	$36^{0}48'$	—
q : m = (011) : ($\bar{1}10$) =	$78^{0}43'$	—
q : m = (011) : (110) =	$77^{0}37'$	$77^{0}39'$.

Spaltbarkeit vollkommen nach der Symmetrieebene b.

Auslöschungsrichtung des Lichtes auf der Symmetrieebene circa 17° gegen die Verticalaxe geneigt.

Nähere optische Untersuchung wegen der Unvollkommenheit des Materials nicht durchführbar.

0,2177 g gaben 0,4169 CO_2 und 0,1184 H_2O.
0,1757 g „ 0,3367 „ „ 0,0991 „
0,2051 g „ 14,9 cbcm Stickgas bei 11° und 754 mm Druck.
0,2199 g „ 0,1960 AgCl.

	Berechnet für $(C_7H_7)HN . OH . HCl$	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	52,65	52,22	52,26	—	—
H	6,25	6,05	6,28	—	—
N	8,84	—	—	8,59	—
Cl	22,24	—	—	—	22,04.

Das Salz löst sich in Wasser und Alkohol äufserst leicht. Die freie Base, welche durch Natriumcarbonat aus der concentrirten Lösung des Salzes zunächst meist ölig abgeschieden wird, krystallisirt leicht aus Petroläther. Sie schmilzt bei 57°. In Wasser löst sie sich in nicht unbeträchtlicher Menge und läfst sich demselben durch Aether nur schwierig vollständig

Digitized by Google

entziehen. Die Lösung reducirt Fehling'sche Lösung bereits in der Kälte. Durch diese Eigenschaften ist die Base einerseits als Hydroxylaminderivat, andererseits als verschieden vom α-Benzylhydroxylamin charakterisirt. Ihre Constitution geht aus ihrer Entstehung mit Sicherheit hervor.

Eben als wir das β-Benzylhydroxylamin dargestellt hatten, veröffentlichte Beckmann *) seine interessanten Untersuchungen über die Ester der isomeren Benzaldoxime. Während er durch Spaltung des benzylirten α-Benzaldoxims mit Hülfe von Salzsäure das bekannte α-Benzylhydroxylamin erhielt, lieferte ihm der Benzyläther des isomeren β-Benzaldoxims ein von jenem verschiedenes Benzylhydroxylamin, welches bezüglich seiner Eigenschaften völlig mit dem von uns erhaltenen β-Benzylhydroxylamin übereinstimmt. Ein von Herrn Dr. Beckmann freundlichst zur Verfügung gestelltes Präparat des salzsauren Salzes schmolz, mit dem unseren an demselben Thermometer erhitzt, gleichzeitig bei 110°. Beide Präparate zeigten die Eigenthümlichkeit, beim ersten Erhitzen bald über 100° zu schmelzen, während nach dem Erkalten das Schmelzen erst bei 110° eintrat.

Zur sicheren Identificirung wurde unser Benzylhydroxylamin noch nach Beckmann's Angaben **) in Benzylisobenzaldoxim übergeführt. Das letztere krystallisirte in den charakteristischen watteartigen Aggregaten vom Schmelzpunkt 81 bis 82°.

0,1683 gaben 8,5 cbcm Stickgas bei 8° und 757 mm Druck.

Berechnet für $C_6H_5CH=N(C_7H_7)O$	Gefunden
6,65	6,26.

Da die Constitution unseres Benzylhydroxylamins bekannt war, so konnten wir weiter einen Schluſs auf diejenige des

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 429.

**) a. a. O.

Digitized by Google

Benzylisobenzaldoxims ziehen, dessen Bildung aus Benzaldehyd und Benzylhydroxylamin wir *) durch folgende Gleichung veranschaulichten.

$$C_6H_5CHO + \begin{matrix} H \\ HO \end{matrix}\!\!>\!N(C_7H_7) = C_6H_5\underset{\underset{O}{\diagdown\!\diagup}}{CHN}C_7H_7 + H_2O.$$

Beckmann ist später **) auf Grund eingehender Versuche über das Verhalten des β-Benzylhydroxylamins gegen Salzsäure und Jodwasserstoffsäure zu denselben Schlüssen wie wir geführt worden.

Durch Benzylchlorid wird das β-Benzylhydroxylamin in β-Dibenzylhydroxylamin übergeführt. Die Verbindungen wurden in den Molekulargewichten entsprechender Menge bei Gegenwart von Soda in alkoholisch-wässeriger Lösung zwei Stunden gekocht. Nach dem Erkalten krystallisirte das Dibenzylhydroxylamin in den charakteristischen Nadeln vom Schmelzpunkt 123° aus. Die Ausbeute betrug 76 pC. der berechneten.

0,1750 g gaben 0,5043 CO_2 und 0,1139 H_2O.

0,1983 g „ 11,5 cbcm Stickgas bei 19° und 751 mm Druck.

	Berechnet für $(C_7H_7)_2NOH$	Gefunden
C	78,84	78,58
H	7,05	7,24
N	6,59	6,58.

β-Dibenzylhydroxylamin $(C_7H_7)_2NOH$.

Das β-Dibenzylhydroxylamin wurde mit einigen Abänderungen noch der von Schramm ***) angegebenen und auch von Walder †) befolgten Methode dargestellt. 28 g salz-

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 617.

) Daselbst **22, 1531.

***) Daselbst **16**, 2184.

†) Daselbst **19**, 1626.

Digitized by Google

saures Hydroxylamin, 102 g Benzylchlorid, 120 g krystallisirte Soda werden mit 400 g 90 procentigem Alkohol eine Stunde am Rückflufskühler gekocht. Beim Erkalten erhält man eine Krystallisation von 42 g Dibenzylhydroxylamin, welches zuerst mit Alkohol, dann mit Wasser gewaschen, nahezu rein ist. Das Filtrat liefert mit 80 g Soda nochmals eine Stunde gekocht eine zweite Krystallisation von 16 g, welche aber durch Tribenzylamin verunreinigt ist. Wenn man annimmt, dafs aus dieser Krystallisation nur noch 10 g reines Dibenzylhydroxylamin zu gewinnen sind, so entspricht die Ausbeute etwa 60 pC. der berechneten. Walder, welcher im Verhältnifs zum Benzylchlorid fast vier Mal so viel salzsaures Hydroxylamin anwendet, erhält ebenfalls nur etwa 60 pC. der aus dem Benzylchlorid berechneten Ausbeute.

Unter den Nebenproducten hat Walder *) bereits Benzylamin sowie Di- und Tribenzylamin aufgefunden. Da wir verhältnifsmäfsig viel mehr Benzylchlorid anwendeten, mufsten natürlich diese Nebenproducte in ganz anderen Mengenverhältnissen entstehen. Wir konnten Benzylamin überhaupt nicht mit Sicherheit nachweisen, Dibenzylamin war nur in geringer Menge, dagegen reichlich Tribenzylamin entstanden. Aufserdem fanden wir noch Tribenzylhydroxylamin, sowie Benzaldoxim und Benzylisobenzaldoxim, beziehungsweise die Spaltungsproducte der beiden letzteren Körper: Hydroxylamin, β-Benzylhydroxylamin und Benzaldehyd.

Das alkoholisch wässerige, alkalisch reagirende Filtrat vom Dibenzylhydroxylamin wurde zunächst durch Destillation im Dampfstrom von Alkohol und etwas überschüssigem Benzylchlorid befreit. Das Destillat hinterläfst beim Eindampfen mit Salzsäure nur ganz geringe Mengen von salzsauren Salzen, die zum gröfsten Theil aus Salmiak bestanden.

---

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 3293.

Digitized by Google

Im Destillationsrückstand blieb ein allmählich theilweise erstarrendes Oel, welches mit Aether aufgenommen wurde. Die wässerige Lösung trübte sich auf Zusatz von Kalilauge, Aether entzog derselben etwas Dibenzylamin, welches zunächst in Gestalt seines ziemlich schwerlöslichen Chlorhydrates isolirt und durch sein bei 111 bis 112° schmelzendes Benzoylderivat identificirt wurde. Aus reinem Dibenzylamin dargestelltes Benzoyldibenzylamin schmolz bei derselben Temperatur. Aufser dem Dibenzylamin waren noch geringe Mengen von Basen in den Aether übergegangen, deren salzsaure Salze leicht löslich waren und Fehling'sche Lösung reducirten, vielleicht Benzylamin und Benzylhydroxylamin.

Der ursprüngliche Aetherauszug des Destillationsrückstandes hinterliefs beim Verdunsten ein theilweise erstarrendes Oel. Die Krystalle wurden abgesaugt und mit wenig Aether gewaschen. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol liefsen sie sich leicht in solche von Dibenzylhydroxylamin und Tribenzylamin zerlegen. Daneben wurden zuweilen höher schmelzende Producte aufgefunden, deren Reindarstellung an der äufserst geringen Menge scheiterte. Das ätherische Filtrat von den Krystallen erstarrte beim Schütteln mit concentrirter Salzsäure zu einem Krystallbrei. Beim Durchschütteln mit Wasser und etwas mehr Aether wurde die ganze Masse in drei Theile zerlegt, in ungelöst bleibende Krystalle A, eine wässerig-salzsaure Lösung B und eine ätherische Lösung C.

Aus den schwerlöslichen Chlorhydraten A konnten durch fractionirte Krystallisation aus Wasser, darauf folgende Isolirung der Basen und Umkrystallisiren derselben aus Alkohol Dibenzylhydroxylamin und Tribenzylamin isolirt werden, welche durch Schmelzpunkt und Eigenschaften erkannt wurden. Die letzten Laugen enthielten noch eine kleine Menge öliger Base von den Eigenschaften des Dibenzylamins und Spuren eines reduzirenden Körpers.

Digitized by Google

Die Lösung B hinterliefs beim Verdampfen salzsaure Salze, welche sich fast völlig in wenig kaltem Wasser lösten und Fehling'sche Lösung stark reduzirten. Die genauere Untersuchung zeigte, dafs ein Gemisch von salzsaurem Hydroxylamin und β-Benzylhydroxylamin vorlag.

Zum Nachweis wurden die Condensationsproducte der Basen mit Benzaldehyd dargestellt. Die concentrirte wässerige Lösung wurde mit Alkohol verdünnt, und bei Gegenwart von Natriumdicarbonat Benzaldehyd zugesetzt, bis der Geruch desselben nicht mehr verschwand. Nach eintägigem Stehen wurde mit Wasser verdünnt und mit Aether ausgeschüttelt. Das in den Aether übergegangene nicht erstarrende Oel bestand aus einem Gemisch von Benzaldoxim und Benzylisobenzaldoxims. Die ätherische Lösung wurde daher mit Kalilauge durchgeschüttelt und hinterliefs nunmehr beim Verdunsten die charakteristischen watteartigen Aggregate des Benzylisobenzaldoxim, welche aus Aether durch Petroläther gefällt den richtigen Schmelzpunkt 81 bis 82° zeigten.

Aus der alkoholischen Lösung wurde das Benzaldoxim durch Sättigen mit Kohlensäure und Ausäthern gewonnen. Die wohlgetrocknete ätherische Lösung schied beim Einleiten von Salzsäure reichlich salzsaures Isobenzaldoxim ab. Das freie Isobenzaldoxim schmolz nach einmaligem Umkrystallisiren aus Aether bei 127° und zeigte alle von Beckmann angegebenen Eigenschaften.

Die ätherische Lösung C hinterliefs beim Verdunsten viel Oel. Dasselbe wurde unter Zusatz von concentrirter Salzsäure im Luftstrom destillirt. Dabei gingen reichliche Mengen von Benzaldehyd über. Der theilweise krystallisirende Rückstand ging beim Behandeln mit viel Wasser und Aether völlig in Lösung. Die wässerige Lösung hinterliefs beim Verdampfen etwas salzsaures Hydroxylamin, welches durch Reduction

Digitized by Google

Fehling'scher Lösung und Ueberführung in das bei 60° schmelzende Acetoxim erkannt wurde.

Die ätherische Lösung wurde verdunstet, der Rückstand mit Alkohol aufgenommen und in der Siedehitze mit Pikrinsäure versetzt. Dabei schieden sich reichliche Mengen des charakteristischen Tribenzylhydroxylaminpikrates vom Schmelzpunkt 131 bis 132° aus. Die daraus freigemachte Base zeigte alle Eigenschaften des Tribenzylhydroxylamins.

Die Menge des Tribenzylhydroxylamins ist genügend, um eine Verarbeitung der Mutterlaugen des Dibenzylhydroxylamins darauf als lohnend erscheinen zu lassen, zumal eine vortheilhafte Methode zur Darstellung dieses Körpers noch nicht bekannt ist.

Man wird in diesem Falle auch das in den Mutterlaugen befindliche Dibenzylhydroxylamin und Tribenzylamin gewinnen; da diese Basen schwerlösliche Pikrate bilden, mufs man sie ohnehin möglichst entfernen. — Zu diesem Zwecke destillirt man aus dem Filtrat vom Dibenzylhydroxylamin den Alkohol ab und nimmt das zurückbleibende Oel mit Aether auf. Die ätherische Lösung schüttelt man mit Salzsäure durch. Die letztere mufs so verdünnt sein, dafs sie das Tribenzylhydroxylamin nicht bindet, andrerseits aber hinreichend concentrirt, dafs ihr der Aether kein Tribenzylamin entziehen kann, dessen salzsaures Salz durch *viel* Wasser ebenfalls zersetzt wird. Man saugt dann die ausgeschiedenen salzsauren Salze ab, isolirt aus dem Filtrat die ätherische Schicht und destillirt sie unter Zusatz von verdünnter Salzsäure im Dampfstrom, so lange Benzaldehyd übergeht. Das zurückbleibende Oel wird dann isolirt, in heifsem Alkohol gelöst, und mit Pikrinsäure das Tribenzylhydroxylaminpikrat gefällt.

Eine Erörterung des Vorganges, dem die beschriebenen Nebenproducte bei der Darstellung des Dibenzylhydroxylamins

Digitized by Google

ihre Entstehung verdanken, wird erst nach Beschreibung einiger anderer Versuche anzustellen sein.

Salze des β-Dibenzylhydroxylamins.

Das salzsaure Salz ist von Walder*) durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in die ätherische Lösung der Base erhalten worden. Durch Wasser wird das Salz theilweise zersetzt. Als 1 g des Salzes zwei Tage mit 200 cbcm kalten Wassers digerirt waren, enthielt der sehr beträchtliche Rückstand kaum Spuren von Chlor. Ein Theil des Salzes geht in die wässerige Lösung und kann daraus durch concentrirte Salzsäure gefällt werden, da die Löslichkeit mit zunehmender Concentration der Säure sehr beträchtlich abnimmt. Aus heifser 10procentiger Salzsäure krystallisirt das Salz in schönen Nadeln, die sich über 200° erhitzt allmählich zersetzen.

0,2403 g des umkrystallisirten Salzes gaben 0,1383 AgCl, entsprechend 14,24 pC., berechnet für $(C_7H_7)_2NOH.HCl$ 14,21 pC.

Das Platindoppelsalz ist ebenfalls bereits von Walder*) beschrieben, ebenso das Quecksilberdoppelsalz und das Pikrat**).

Wir können dem hinzufügen, dafs sich das Pikrat in etwa 150 Theilen Alkohol bei 10° löst. Den Schmelzpunkt betreffend fanden wir, dafs das Salz gegen 160° erweichte und bei etwa 170° unter Zersetzung schmolz. Walder giebt als Schmelzpunkt 150° an.

Dibenzylbenzoylhydroxylamin $(C_7H_7)_2NOCOC_6H_5$.

Die Darstellung des Benzoylderivates gelingt leicht, wenn man Dibenzylhydroxylamin (2 Mol.) und Benzoylchlorid (1 Mol.) in ätherischer Lösung zusammenbringt. Sofort scheidet sich salzsaures Dibenzylhydroxylamin ab, während die Lösung im trockenen Luftstrom verdunstet das Benzoylderivat in berech-

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 1627.
) Daselbst **20, 1755.

Digitized by Google

neter Menge und fast reinem Zustande hinterläfst. Behufs völliger Reinigung löst man den Körper in warmem Alkohol und fügt bis zur beginnenden Trübung Wasser hinzu. Beim Erkalten scheiden sich feine Nädelchen vom Schmelzpunkt 96 bis 97° ab.

0,2596 g gaben 0,7558 CO_2 und 0,1446 H_2O.
0,1640 g „ 0,4752 „ „ 0,0907 „
0,1982 g „ 7,3 cbcm Stickgas bei 6° und 763 mm Druck.

	Berechnet für $(C_7H_7)_2NOCOC_6H_5$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	79,49	79,39	79,08	—
H	6,00	6,20	6,15	—
N	4,43	—	—	4,49.

Bei längerem Erwärmen mit Alkohol zersetzt sich der Körper unter Bildung von Benzoësäureester und Dibenzylhydroxylamin. Alkoholisches Kali spaltet ihn in Benzoësäure und Dibenzylhydroxylamin.

β-Dibenzylhydroxylamin wird im Gegensatz zu der α-Verbindung durch Erhitzen mit Salzsäure kaum verändert. Dafs man durch Kochen nur das salzsaure Salz erhält, hat bereits Walder beobachtet. Als wir 1,9 g der Base mit 25 procentiger Salzsäure 2 Stunden auf 130° erhitzten und das entstandene Salz durch Natriumcarbonat zersetzten, gewannen wir 1,7 g unveränderte Base zurück, die ohne weitere Reinigung bei 121 bis 123° schmolz. Das Filtrat vom salzsauren Salz hinterliefs allerdings ganz geringe Mengen eines Körpers, der Fehling'sche Lösung reducirte, also vielleicht β-Benzylhydroxylamin enthielt; da aber die Lösung gleichzeitig nach Benzaldehyd roch, so dürfte jene Base wohl der intermediären Bildung von Benzylisobenzaldoxim ihre Entstehung verdanken.

Oxydation des β-Dibenzylhydroxylamins.

Wir sind bei unseren Versuchen öfters dem Benzylisobenzaldoxim, beziehungsweise dessen Spaltungsproducten,

Digitized by Google

β-Benzylhydroxylamin und Benzaldehyd begegnet, wenn wir β-Dibenzylhydroxylamin bei Gegenwart gewisser anderen Verbindungen erhitzten. Gleichzeitig traten dann stets Benzylderivate des Ammoniaks auf und das führte uns auf die Vermuthung, dafs, wie schon öfter beobachtet wurde, der Hydroxylaminsauerstoff oxydirend gewirkt habe unter Bildung von Dibenzylamin einerseits und Benzylisobenzaldoxim andererseits.

$$2(C_7H_7)_2NOH = (C_7H_7)\underset{\diagdown\!\!\diagup\atop O}{N\text{-}CH}\text{-}C_6H_5 + (C_7H_7)_2NH + H_2O.$$

Durch diese Ueberlegung veranlafst, versuchten wir das Dibenzylhydroxylamin durch Oxydationsmittel in Benzylisobenzaldoxim überzuführen. In der That gelingt die Oxydation sehr leicht mit Hülfe von Ferricyankalium. Zweckmäfsig schüttelt man die ätherische Lösung der Base im Scheidetrichter mit einer alkalischen Lösung von rothem Blutlaugensalz. Der Aether hinterläfst beim Verdunsten das Benzylisobenzaldoxim in nahezu der berechneten Menge und in fast reinem Zustande. Ein Ueberschufs des Oxydationsmittels ist nicht nur unschädlich, sondern sogar zu empfehlen, um den Verlauf der Reaction zu beschleunigen. Bei hoher Lufttemperatur vollzieht sich dieselbe wesentlich schneller als bei niedriger. Man wird daher ohne Schaden die Lösungen auf etwa 25° erwärmen können.

Das so erhaltene Benzylisobenzaldoxim schmolz ohne weitere Reinigung bei 78,5° bis 79,5°, nach einmaligem Lösen in Aether und Fällen mit Petroläther bei 81 bis 82°.

0,1900 g gaben 0,5524 CO_2 und 0,1092 H_2O.

0,2241 g „ 13,7 cbcm Stickgas bei 23° und 749 mm Druck.

	Berechnet für $C_{14}H_{13}NO$	Gefunden
C	79,59	79,26
H	6,17	6,37
N	6,65	6,65.

Digitized by Google

Das Benzylisobenzaldoxim wird nach Beckmann's Angaben, die wir nur bestätigen können, durch Salzsäure leicht und glatt in β-Benzylhydroxylamin und Benzaldehyd gespalten. Indem man also das β-Dibenzylhydroxylamin zunächst in Benzylisobenzaldoxim überführt und dieses weiter durch Salzsäure zerlegt, gelingt es ohne Schwierigkeit, auch aus dem β-Dibenzylhydroxylamin eine Benzylradikal zu eliminiren. Man kann sonach beliebig das α- oder β-Dibenzylhydroxylamin als Ausgangsmaterial für die Darstellung des β-Benzylhydroxylamins benutzen. Wir haben uns inzwischen überzeugt, dafs sich die Reaction verallgemeinern läfst und das ist namentlich deshalb wichtig, weil gerade die β-Disubstitute die am leichtesten zugänglichen Derivate des Hydroxylamins sind.

Wenn es sich um die Darstellung von β-Benzylhydroxylamin handelt, braucht man nicht einmal von reinem Dibenzylhydroxylamin auszugehen, sondern kann die durch Tribenzylamin verunreinigten zweiten Krystallisationen verwenden. Man löst je 20 g der rohen Base in Aether und schüttelt mit einer concentrirten Lösung von 80 g Ferridcyankalium und 15 g Kalihydrat im Scheidetrichter tüchtig durch. Es ist zweckmäfsig, dafs die Temperatur der Lösungen etwa 25° beträgt. Zuerst entweichen beim Oeffnen des Scheidetrichters ziemlich heftig Aetherdämpfe. Wenn dies aufhört, ist die Hauptreaction beendigt; man setzt das Schütteln dann noch etwa 10 Minuten fort, isolirt die ätherische Lösung und destillirt den Aether ab. Das krystallinisch zurückbleibende Benzylisobenzaldoxim wird mit concentrirter Salzsäure übergossen und im Dampf- oder Luftstrom so lange erhitzt, als Benzaldehyd übergeht. Beim Erkalten scheidet sich das Tribenzylamin als salzsaures Salz fast vollständig ab und wird auf diese Weise in fast reinem Zustande als Nebenproduct gewonnen. Sollte in Folge von unvollständiger Oxydation noch Dibenzylhydroxylamin vorhanden sein, so fällt dasselbe hier ebenfalls aus, da sein salz-

Digitized by Google

saures Salz in starker Salzsäure fast unlöslich ist. Die filtrirte Lösung wird alsdann eingedampft und hinterläfst das salzsaure Benzylhydroxylamin in Gestalt eines beim Erkalten erstarrenden Syrups. Die Ausbeuten an rohem Salz entsprechen den nach Abzug des Tribenzylamins berechneten. Für viele Zwecke ist übrigens das rohe Salz hinreichend rein. Vollkommen reines Salz erhält man durch Lösen des Rohproductes in ganz wenig absolutem Alkohol und Ueberschichten mit Aether.

Es ist uns bisher nicht gelungen das Benzylisobenzaldoxim durch Reduction rückwärts in Dibenzylhydroxylamin zu verwandeln. Unter den bisher eingehaltenen Versuchsbedingungen wurde dasselbe grōfstentheils in Dibenzylamin übergeführt; von den Nebenproducten erwähnen wir nur einen, bei 149° schmelzenden, in Alkohol sehr schwer löslichen, in Nadeln krystallisirenden Kōrper, welcher der Analyse zu Folge entweder Tetrabenzylhydrazin oder Dibenzyldiamidodibenzyl darstellt.

0,1493 g gaben 0,4682 CO_2 und 0,0942 H_2O.

0,1647 g „ 9,8 cbcm Stickgas bei 13° und 765 mm Druck.

	Berechnet für $C_{28}H_{28}N_2$	Gefunden
C	85,71	85,54
H	7,14	7,11
N	7,14	7,08.

Das Benzylbenzaldoxim liefert unter gleichen Bedingungen neben anderen Basen hauptsächlich Benzylamin. Wir gedenken, im Einverständnifs mit Herrn Dr. Beckmann, diese Reduction weiter zu verfolgen.

Tribenzylhydroxylamin aus β-Dibenzylhydroxylamin.

Durch Einwirkung von Benzylchlorid wird das β-Dibenzylhydroxylamin in Tribenzylhydroxylamin übergeführt, welches mit dem aus α-Benzylhydroxylamin dargestellten identisch ist. Die Reaction verläuft aber schwierig und wenig glatt, so dafs die Ausbeuten sehr zu wünschen übrig lassen.

Digitized by Google

Wenn man Dibenzylhydroxylamin mit der doppelten Menge Benzylchlorid zwei bis drei Stunden auf 120 bis 130° erhitzt, so gesteht nach dem Erkalten die ganze Masse zu einem Brei von salzsauren Salzen des Di- und Tribenzylamins. Bei Anwendung von weniger Benzylchlorid ist auch eine geringe Menge von salzsaurem Benzylamin beigemengt. Durch Absaugen und Waschen mit Aether werden die Krystalle von überschüssigem Benzylchlorid und den darin gelösten Producten getrennt. Ihre Menge beträgt 70 bis 80 pC. vom Gewicht des angewendeten Dibenzylhydroxylamins.

Behufs Trennung der salzsauren Salze wurden dieselben zunächst aus Alkohol oder Wasser krystallisirt. In letzterem Falle hinterblieb von vornherein ein grofser Theil des Tribenzylamins in Folge von Dissociation des Salzes in freiem Zustande. Dann wurden aus den einzelnen Fractionen die Basen frei gemacht, durch Krystallisiren aus verdünntem Alkohol zunächst das Tribenzylamin abgeschieden und aus den Mutterlaugen das Dibenzylamin in Gestalt seines salzsauren Salzes gewonnen.

In einem Falle wurden aus 10,3 g Salzen erhalten :

4,68 g	salzsaures Tribenzylamin,
4,28 g	„ Dibenzylamin,
0,58 g	Salze aus den letzten Laugen zum gröfsten Theil aus Benzylamin bestehend.
Im Ganzen 9,54 g.	

Der Verlust von 0,76 g erklärt sich zur Genüge aus der langen Reihe von Operationen, die behufs Isolirung der einzelnen Verbindungen vorgenommen werden mufsten. Andere Salze dürften demnach nicht in irgend wie erheblicher Menge vorhanden gewesen sein.

Das Tribenzylamin wurde durch den bei 91 bis 92° liegenden Schmelzpunkt und die Analyse identificirt.

6,2413 g gaben 0,7711 CO_2 und 0,1616 H_2O.

0,4445 g „ 17,8 cbcm Stickgas bei 4° und 764 mm Druck.

Digitized by Google

	Berechnet für $N(C_7H_7)_3$	Gefunden
C	87,80	87,60
H	7,32	7,45
N	4,88	4,89.

Das salzsaure Dibenzylamin gab folgende Zahlen:

0,2157 g gaben 0,5689 CO_2 und 0,1370 H_2O.

0,1660 g „ 0,1026 AgCl.

	Berechnet für $NH(C_7H_7)_2HCl$	Gefunden
C	71,95	71,90
H	6,85	7,04
Cl	15,20	15,21.

Das Salz schmolz bei 256° und lieferte mit cyansaurem Kali den bei 124 bis 125° schmelzenden unsymmetrischen Dibenzylharnstoff.

0,2377 g des Platindoppelsalzes gaben 0,0564 Platin, entsprechend 23,73 pC. anstatt 24,19 pC.

Das Benzylamin wurde nur durch die Leichtlöslichkeit seines Chlorhydrats und die Fähigkeit der Base, an der Luft zum Carbonat zu erstarren, charakterisirt.

Dem ätherischen Filtrat von den salzsauren Salzen konnten mit Hülfe von Natriumdisulfit nicht unbeträchtliche Mengen von Benzaldehyd entzogen werden, welcher durch Geruch, Siedepunkt und sein bei 156° schmelzendes Phenylhydrazon erkannt wurde. Der Schmelzpunkt des letzteren wird zu 152,5° angegeben; ein zum Vergleich aus Benzaldehyd und Phenylhydrazin dargestelltes Präparat schmolz am Normalthermometer im Paraffinbade erhitzt, ebenfalls bei 156°.

Behufs Isolirung des Tribenzylhydroxylamins wurde die ätherische Lösung im Dampfstrom destillirt, so lange Benzylchlorid und Benzaldehyd übergingen, und aus dem festweichen Rückstand in der oben (S. 220) beschriebenen Weise das Tribenzylhydroxylamin als Pikrat isolirt. Aus 10 g Dibenzylhydroxylamin wurden 2 g Pikrat gewonnen. Das Filtrat von letzterem

Digitized by Google

reducirte Fehling'sche Lösung, enthielt also wahrscheinlich β-Benzylhydroxylamin.

Bedeutend bessere Ausbeuten an Tribenzylhydroxylamin wurden erhalten, als 15 g Dibenzylhydroxylamin, 9 g Benzylchlorid, 10 g Soda mit 70 cbcm 90procentigem Alkohol 14 Stunden am Rückflufskühler erhitzt wurden. Beim Erkalten schieden sich reichliche Mengen unveränderten Ausgangsmaterials ab, denen geringe Menge höher schmelzender Producte und etwas Tribenzylamin beigemengt war. Ferner konnten daraus geringe Mengen von Benzylisobenzaldoxim isolirt werden, welches durch Krystallform, den bei 81 bis 82° liegenden Schmelzpunkt und den beim Erhitzen mit Salzsäure eintretenden Zerfall in Benzaldehyd und eine stark reducirende Lösung sicher erkannt wurde.

Das Filtrat wurde von Alkohol befreit und mit Aether und verdünnter Salzsäure behandelt. Dabei schied sich salzsaures Tribenzylamin ab, in der salzsauren Lösung befand sich hauptsächlich Dibenzylhydroxylamin neben geringen Mengen anderer nicht weiter untersuchter Körper. Aus der ätherischen Lösung konnten 8,15 g Tribenzylhydroxylaminpikrat gewonnen werden.

Das *Tribenzylhydroxylamin* stimmt in seinen Eigenschaften vollkommen mit dem aus α-Benzylhydroxylamin erhaltenen überein. Die freie Base ist ölig, sie ist selbst im Vacuum nicht unzersetzt flüchtig. Mit concentrirter Salzsäure erstarrt sie zu einem Brei des *Chlorhydrates*, welches sich aus concentrirter Salzsäure umkrystallisiren läfst, durch Wasser aber sofort zersetzt wird. Das *Platindoppelsalz* ist in concentrirter Salzsäure, Aether und Alkohol schwer löslich; aus letzterem krystallisirt es in eigenthümlich sargdeckelartigen Formen. Durch Wasser wird es zersetzt. Es schmilzt bei 155 bis 157° unter Zersetzung.

Digitized by Google

0,2092 g gaben 0,3885 CO_2 und 0,0776 H_2O.
0,1985 g „ 0,0384 Pt.
0,2030 g „ 0,1734 AgCl.

	Berechnet für $[(C_7H_7)_2NO]_2H_2PtCl_6$	Gefunden
C	49,62	50,06
H	4,34	4,12
Pt	19,17	19,34
Cl	20,94	21,12.

Das *Pikrat* schmilzt bei 131 bis 132°, erweicht aber stets schon bei 128°.

0,2738 g gaben 24,3 cbcm Stickgas bei 8° und 743 mm Druck.

	Berechnet für $N(C_7H_7)_2O \cdot C_6H_3N_3O_7$	Gefunden
N	10,57	10,48.

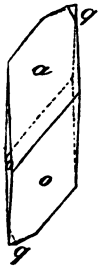
Das Pikrat löst sich in 130 Th. Alkohol von 16°.

Krystallsystem : monosymmetrisch.

$a : b : c = 2{,}1236 : 1 : 0{,}9834.$

$\beta = 84°45'.$

Beobachtete Formen : $a = \{100\}\ \infty P\infty$, $q = \{011\}\ P\infty$ und $o = \{\bar{3}31\}\ +3P$.



Die gelblich gefärbten glänzenden Krystalle gleichen dem Anschein nach spitzen Rhomboëdern, welche von dem Orthopinakoïd a und der Hemipyramide o gebildet werden. Das Klinodoma q tritt nur selten und dann meist untergeordnet auf. Die Flächen der Pyramide o erscheinen in der Regel gekrümmt. Die grōfseren Individuen sind bis zu 5 mm lang.

	Beobachtet	Berechnet
$q : q = (011) : (0\bar{1}1) =$	88°48′	—
$q : a = (011) : (100) =$	86°15′	—
$o : a = (\bar{3}31) : (\bar{1}00) =$	67°18′	—
$o : o = (\bar{3}31) : (\bar{3}\bar{3}1) =$	122°3′	121°47′
$o : q = (\bar{3}31) : (011) =$	37°22′	37°11′.

Digitized by Google

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Ebene der optischen Axen = Symmetrieebene.

Durch das Orthopinakoïd gesehen, tritt eine Axe scheinbar circa 10° gegen die Normale zu dieser Fläche geneigt, im spitzen Winkel β aus.

Zum Vergleich haben wir auch das Pikrat des Tribenzylamins dargestellt. Dasselbe schmilzt nach allmählichem Erweichen bei 190°. Einer ungefähren Bestimmung zu Folge löst es sich bei 17° in 900 bis 1000 Theilen 90procentigen Alkohols.

Krystallsystem : asymmetrisch.

$a : b : c = 0{,}5538 : 1 : 0{,}4692.$

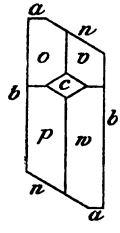
$A = 96°5'$ $\quad \alpha = 96°26'$,

$B = 107°17\frac{1}{2}'$ $\quad \beta = 107°25'$,

$C = 89°47'$ $\quad \gamma = 87°52'$.

Beobachtete Formen : b = {010} $\infty\breve{P}\infty$, a = {100} $\infty\bar{P}\infty$, c = {001} 0P, n = {1$\bar{1}$0} ∞'P, o = {$\bar{1}\bar{1}$1} P$_{,}$, p = {1$\bar{1}$1} $'$P, v = {$\bar{1}$11} $_{,}$P und w = {111} P$'$.

Die gelblich gefärbten Krystalle sind lang prismatisch nach der Verticalaxe und im Maximum von 1 mm Durchmesser. Von den prismatischen Formen herrschen das Brachypinakoïd b und das Hemiprisma n stets vor, während das Makropinakoïd nur ganz untergeordnet auftritt. Als Endfläche erscheint in der Regel nur die Tetartopyramide o, nach welcher auch vollkommene Spaltbarkeit besteht. Ein einziger Krystall zeigte die sämmtlichen angegebenen Formen (s. Figur).



Zwillinge nach dem Makropinakoïd sind nicht selten.

	Beobachtet	Berechnet
a : b = (100) : (010) =	90°13'	—
n : b = (1$\bar{1}$0) : (0$\bar{1}$0) =	61°50'	—

Digitized by Google

	Beobachtet	Berechnet
o : b = ($\bar{1}\bar{1}1$) : ($0\bar{1}0$) =	72°48′	—
o : n = ($\bar{1}\bar{1}1$) : ($\bar{1}10$) =	73°45′	—
v : n = ($\bar{1}11$) : ($\bar{1}10$) =	52°44′	—
o : a = ($\bar{1}\bar{1}1$) : ($\bar{1}00$) =	61°46′	61°40′
v : b = ($\bar{1}11$) : (010) =	63°11′	63°—′
p : n = ($1\bar{1}1$) : ($1\bar{1}0$) =	39°42′	39°55′
p : a = ($1\bar{1}1$) : (100) =	41°18′	41°27′
p : b = ($1\bar{1}1$) : ($0\bar{1}0$) =	76°38′	76°54′
c : n = (001) : ($1\bar{1}0$) =	77°31′	77°45′
c : b = (001) : (010) =	84°7′	83°55′
c : a = (001) : (100) =	—	72°42½′
v : a = ($\bar{1}11$) : ($\bar{1}00$) =	—	63°32′
w : b = (111) : (010) =	70°8′	70°17′
w : a = (111) : (100) =	—	44°15′
w : n = (111) : ($\bar{1}10$) =	—	61°24′.

Spaltbarkeit vollkommen nach der Tetartopyramide o.

Durch Erhitzen mit Salzsäure wird das Tribenzylhydroxylamin analog den übrigen α-Verbindungen in Benzylchlorid und β-Dibenzylhydroxylamin zerlegt. Die Spaltung geht aber erst bei einer Temperatur vor sich, bei welcher bereits weitere Zersetzungen eintreten. Bei 130° bewirkte 25 procentige Salzsäure noch keine Zersetzung. — 1,6 g reines Tribenzylhydroxylamin wurden 2½ Stunde mit 10 cbcm Salzsäure auf 145° erhitzt, der Röhreninhalt mit 60 cbcm verdünnter Salzsäure ausgekocht. Aus dem Rückstande wurden 1,3 g salzsaures Tribenzylhydroxylamin wiedergewonnen, während die salzsaure Lösung 0,15 g Dibenzylhydroxylamin vom Schmelzpunkt 122° lieferte. — Nach achtstündigem Erhitzen auf 145° konnte kein Tribenzylhydroxylamin mehr nachgewiesen werden, die Ausbeute an Dibenzylhydroxylamin betrug 0,4 g.

0,1986 g des salzsauren Dibenzylhydroxylamins gaben 0,1137 AgCl, entsprechend 14,16 pC. Cl anstatt 14,23 pC.

Aus 1 g Tribenzylhydroxylamin wurden nach 2stündigem Erhitzen auf 160° 0,2 g Dibenzylhydroxylamin vom Schmelz-

Digitized by Google

punkt 123° gewonnen. Von den weiteren Zersetzungsproducten konnte leicht Benzaldehyd durch sein bei 156° schmelzendes Phenylhydrazon nachgewiesen werden.

Walder*) beschreibt ein Tribenzylhydroxylamin vom Schmelzpunkt 119°, welches er durch anhaltendes Erhitzen von β-Dibenzylhydroxylamin mit einem grofsen Ueberschufs von Benzylchlorid in alkoholischer Lösung erhalten hat. Da nähere Angaben fehlen, so haben wir 5 g reines Dibenzylhydroxylamin mit 15 g Benzylchlorid und 50 cbcm Alkohol 20 Stunden am Rückflufskühler erhitzt. Die Lösung sollte nun das salzsaure Salz des Tribenzylhydroxylamins liefern. In der That wurde ein Salz erhalten, dessen Base, wenn auch unscharf, bei 119° schmolz. Durch fractionirte Krystallisation aus Aether konnte dieselbe jedoch leicht in Dibenzylhydroxylamin vom Schmelzpunkt 123° und Tribenzylamin (Schmelzpunkt 91 bis 92°) zerlegt werden. Andere Verbindungen waren nicht vorhanden. Der Sicherheit halber wurde noch das salzsaure Salz des Dibenzylhydroxylamins analysirt.

0,1965 g gaben 0,1147 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Cl	14,23	14,42.

Aus dem Filtrat von den salzsauren Salzen konnten beim Eindampfen noch weitere Mengen von Dibenzylhydroxylamin und Tribenzylamin, ferner Dibenzylamin und β-Benzylhydroxylamin isolirt werden. Letzteres wurde durch die Fähigkeit, Fehling'sche Lösung zu reduciren und durch Ueberführung in Benzylisobenzaldoxim (Schmelzpunkt 81 bis 82°) identificirt. Auf öliges Tribenzylhydroxylamin wurde nicht gefahndet. Aufser den erwähnten Producten hatten sich noch Spuren von Basen, die gegen 130° schmolzen, und Benzaldehyd gebildet, also dieselben Producte, welche bei der Einwirkung

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 1631.

Digitized by Google

von Benzylchlorid auf Dibenzylhydroxylamin ohne Verdünnungsmittel oder in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumcarbonat entstehen.

Da eine Wiederholung des Versuches dieselben Resultate ergab und da ferner Walder, freundlicher Privatmittheilung zu Folge, das Tribenzylhydroxylamin nur gelegentlich und wenig eingehend untersucht hat, so erscheint es wahrscheinlich, dafs das bei 119° schmelzende Tribenzylhydroxylamin nur ein Gemenge von Dibenzylhydroxylamin und Tribenzylamin gewesen ist.

Bei der Einwirkung von Benzylchlorid auf Dibenzylhydroxylamin entstehen stets Mono-, Di- und Tribenzylamin, Tribenzylhydroxylamin, β-Benzylhydroxylamin und Benzaldehyd neben Spuren anderer nicht isolirter Körper.

Die Bildung dieser Producte erklärt sich durch den Umstand, dafs das Dibenzylhydroxylamin, wie oben beschrieben, durch Oxydation leicht in Benzylisobenzaldoxim übergeführt wird. Im vorliegenden Falle wird der zur Oxydation nöthige Sauerstoff durch das Dibenzylhydroxylamin selbst geliefert, welches dabei in Dibenzylamin übergeht und durch weitere Benzylirung Tribenzylamin liefert.

$$2(C_7H_7)_2NOH = C_7H_6\text{-}N\text{-}C_7H_7 + (C_7H_7)_2NH + H_2O.$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad O$$

Für einen solchen Verlauf der Reaction spricht auch, dafs beim Erhitzen von Dibenzylhydroxylamin und Benzylchlorid ohne Verdünnungsmittel zu Anfang stets Wasser auftritt.

Das Benzylisobenzaldoxim wurde meist nur in Gestalt seiner Spaltungsproducte, β-Benzylhydroxylamin und Benzaldehyd nachgewiesen, da stets Salzsäure entweder bei der Reaction selbst entstand oder bei der Verarbeitung des Productes verwendet wurde. Nur einmal (s. S. 228) haben wir das Benzylisobenzaldoxim selbst isolirt.

Die geringen Mengen von Benzylamin dürften ihre Ent-

Digitized by Google

stehung einer Reduction des β-Benzylhydroxylamins oder einem directen Zerfall des Dibenzylhydroxylamins in Benzylamin und Benzaldehyd verdanken, wie er von Walder beim Erhitzen der Base mit Eisessig und Chlorwasserstoff beobachtet ist. Ein Theil des überhaupt gebildeten Benzylamins wird natürlich weiter benzylirt sein.

Die erwähnten Producte bilden sich stets, gleichgültig, ob das Benzylchlorid in alkoholischer Lösung, oder ohne Verdünnung, bei Gegenwart von Natriumcarbonat oder ohne solches auf Dibenzylhydroxylamin einwirkt. Sie entstehen daher auch als Nebenproducte bei der Darstellung des Dibenzylhydroxylamins aus Hydroxylamin und Benzylchlorid. In letzterem Falle kommt natürlich auch das Hydroxylamin selbst als Oxydationsmittel in Betracht.

Es sei übrigens an dieser Stelle noch bemerkt, dafs man das Dibenzylhydroxylamin für sich allein, ohne dafs merkliche Zersetzung eintritt, längere Zeit auf 170° erhitzen kann.

Nachdem im Vorstehenden die sämmtlichen nach den Lehren der Structurchemie möglichen Benzylderivate beschrieben sind, sei es gestattet, eine kurze Zusammenstellung derselben zu geben :

I. *α-Verbindungen :*

1) α-Benzylhydroxylamin $H_2NOC_7H_7$. Flüssig. — Siedepunkt bei 30 mm Druck 118 bis 119°. — Chlorhydrat wird durch Wasser nicht zersetzt. — Wird durch Benzylchlorid leicht in α-Dibenzylhydroxylamin und Tribenzylhydroxylamin übergeführt. — Liefert bei der Spaltung mit Salzsäure Hydroxylamin. — Reducirt Fehling'sche Lösung nicht.

2) α-Dibenzylhydroxylamin $(C_7H_7)HNO(C_7H_7)$. Flüssig. — Chlorhydrat wird durch viel Wasser theilweise zersetzt. — Wird durch Benzylchlorid leicht in Tribenzylhydroxylamin verwandelt. — Liefert bei der Spaltung mit Salzsäure β-Benzylhydroxylamin.

Digitized by Google

3) Tribenzylhydroxylamin $(C_7H_7)_2NO(C_7H_7)$. Flüssig, auch im Vacuum nicht unzersetzt flüchtig. — Chlorhydrat durch Wasser leicht und vollständig zersetzt. Liefert bei der Spaltung mit Salzsäure β-Dibenzylhydroxylamin.

II. *β-Verbindungen.*

4) β-Benzylhydroxylamin $(C_7H_7)H$–NOH. Schmelzpunkt 57°. — Salzsaures Salz durch Wasser nicht zersetzt. — Wird durch Benzylchlorid leicht in β-Dibenzylhydroxylamin übergeführt, durch Erhitzen mit Salzsäure nicht verändert. Reducirt Fehling'sche Lösung.

5) β-Dibenzylhydroxylamin. Schmelzpunkt 123°. — Salzsaures Salz durch viel Wasser theilweise zersetzt. — Wird durch Benzylchlorid schwierig in Tribenzylhydroxylamin übergeführt. Wird durch Salzsäure bei 130° nicht verändert. — Reducirt nicht.

Aus dieser Zusammenstellung geht zunächst hervor, dafs, wie zu erwarten, der basische Charakter des Hydroxylamins mit der Zahl der eintretenden Benzylgruppen immer mehr abgeschwächt wird, und zwar scheint es keinen bedeutenden Unterschied zu machen, ob das Benzyl den Hydroxyl- oder Amidwasserstoff vertritt.

Die α-Verbindungen sind sämmtlich flüssig, die β-Verbindungen fest. — Nur der β-Benzylhydroxylamin reducirt Fehling'sche Lösung, es scheint demnach für diese Fähigkeit das Vorhandensein nicht nur des Hydroxylwasserstoffes, sondern auch eines an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatomes nöthig zu sein.

Für die Beurtheilung der Constitution ist es wichtig, dafs das den Hydroxylwasserstoff vertretende Alkyl verhältnifsmäfsig leicht durch Salzsäure abgespalten wird, während an Stickstoff gebundenes nicht oder wenigstens viel schwieriger und nicht in Form von Alkylchlorid entfernt wird.

Digitized by Google

Dabei ist aber einerseits zu beachten, dafs die α-Verbindungen in sehr verschiedenem Mafse der Spaltbarkeit zugänglich sind*) und dafs andererseits unter gewissen Umständen auch an Stickstoff gebundenes Alkyl in Folge von Nebenreactionen und zwar in Form des entsprechenden Aldehydes austreten kann.

Der Hydroxylwasserstoff des Hydroxylamins wird auch bei Gegenwart von Alkalicarbonat nur schwierig und erst dann durch Alkyle substituirt, wenn beide Amidwasserstoffatome bereits ersetzt sind. Wir haben uns überzeugt, dafs auch die Verwendung von Natriumäthylat nicht zu besseren Resultaten führt. Dagegen sind die beiden Amidwasserstoffatome der Substitution in dem Mafse leicht zugänglich, dafs es nicht immer gelingt, die Reaction bei der Bildung des Monosubstitutes aufzuhalten.

Unter Benutzung der oben beschriebenen Methoden kann man die beiden β-Verbindungen und das Tribenzylhydroxylamin aus jedem beliebigen anderen Benzylderivat des Hydroxylamins darstellen; das α-Dibenzylhydroxylamin aber nur aus α-Benzylhydroxylamin und letzteres überhaupt nicht durch directe Alkylirung von Hydroxylamin oder Spaltung eines mehrfach benzylirten Hydroxylamins.

II. Substitute des Hydroxylamins mit verschiedenen Alkylradikalen.

Nachdem wir an den Benzylderivaten die Eigenschaften der Alkylderivate des Hydroxylamins kennen gelernt, sowie Methoden zur Darstellung derselben ausgearbeitet hatten, traten wir der Frage näher, ob die beiden an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome des Hydroxylamins verschiedene Functionen besitzen, oder ob dies wie beim Ammoniak nicht der Fall ist.

---

*) Vergl. Lossen, diese Annalen **252**, 207.

Digitized by Google

Wir beabsichtigten zu diesem Zwecke zunächt die gemischten Aethylbenzylderivate darzustellen; es zeigte sich indessen bald, dafs der Reindarstellung der Aethylderivate so bedeutende Schwierigkeiten entgegenstehen und dafs besonders deren Eigenschaften eine scharfe Charakterisirung so wenig zulassen, dafs wir von diesem Vorhaben vorläufig zurückgekommen sind und zunächst die Untersuchung der Benzylparanitrobenzylderivate unternommen haben. Indessen seien die auf jenem Gebiete erreichten Resultate wenigstens kurz aufgeführt.

Beim Erhitzen von salzsaurem Hydroxylamin mit Brom- oder Jodäthyl in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumcarbonat entstehen jedenfalls äthylirte Hydroxylamine, doch ist es nicht gelungen, dieselben von den gleichzeitig gebildeten Aminbasen zu trennen.

α-Benzyl-β-äthylhydroxylamin, $(C_2H_5)HN{-}O(C_7H_7)$
und *α-Benzyl-β-diäthylhydroxylamin,* $(C_2H_5)_2N{-}O(C_7H_7)$.

Die Einwirkung von Bromäthyl auf α-Benzylhydroxylamin verläuft derjenigen des Benzylchlorids vollkommen analog; neben einander entstehen das einfach und zweifach äthylirte Product. Man erhitzt zweckmäfsig freies α-Benzylhydroxylamin mit überschüssigem Bromäthyl am Rückflufskühler, bis die Menge der sich abscheidenden bromwasserstoffsauren Salze nicht mehr merklich zunimmt. Nach dem Verjagen des Bromäthyls wird der öldurchtränkte Krystallbrei mit concentrirter Salzsäure digerirt. Das in concentrirter Salzsäure schwerlösliche salzsaure Benzylhydroxylamin kann nunmehr durch Filtration gröfstentheils entfernt werden. Verdünnt man alsdann die mit Natriumcarbonat nahezu neutralisirte Lösung mit Wasser, so scheidet sich Benzyldiäthylhydroxylamin, dessen Salz durch Wasser zerlegt wird, ölig ab. Die Base wird mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung getrocknet und mit Platinchlorid versetzt. Sofort tritt Trübung ein und alsbald

Digitized by Google

scheiden sich Krystalle des Platindoppelsalzes aus. Das letztere schmilzt bei 160 bis 170° unter Zersetzung. Die Analyse liefs dasselbe als platinchlorwasserstoffsaures Benzyldiäthylhydroxylamin erkennen.

0,1925 g gaben 0,2414 CO_2, 0,0856 H_2O und 0,0483 Platin.

	Berechnet für $[(C_2H_5)_2NO(C_7H_7)]_2H_2PtCl_6$	Gefunden
C	34,38	34,24
H	4,70	4,94
Pt	25,37	25,09.

Die von Benzyldiäthylhydroxylamin befreite salzsaure Lösung wird mit Soda alkalisch gemacht und die abgeschiedene Base, welche gröfstentheils aus α-Benzyl-β-äthylhydroxylamin besteht, ausgeäthert. Die getrocknete ätherische Lösung wird durch Salzsäuregas ölig gefällt. Auch die Basis hinterbleibt beim Verdunsten des Aethers als nichtkrystallisirendes Oel. Ebenso wenig können das Sulfat, Nitrat oder Pikrat krystallisirt erhalten werden, wohl aber das saure Oxalat. Zur Darstellung desselben löst man die Base in einer concentrirten wässerigen Lösung von Oxalsäure, deren Menge so bemessen ist, dafs sie die Base, falls sie völlig aus Benzyläthylhydroxylamin bestände, in das saure Salz überzuführen vermag. Nach einiger Zeit scheiden sich lange, seidenglänzende, büschelförmig vereinigte Nadeln aus, die aus Wasser umkrystallisirt werden können. Das Salz enthält lufttrocken 1 Mol. Krystallwasser, welches im Vacuum über Schwefelsäure entweicht.

0,2000 g verloren 0,0140 H_2O.

	Berechnet für $(C_2H_5)HNOC_7H_7.H_2C_2O_4 + H_2O$	Gefunden
H_2O	6,94	7,00.

Das wasserhaltige Salz schmilzt unscharf bei 68 bis 71°, das wasserfreie bei 92 bis 94°.

0,1804 g der wasserfreien Substanz gaben 0,3587 CO_2 und 0,1022 H_2O.

0,1864 g der wasserfreien Substanz gaben 10,2 cbcm Stickgas bei 23° und 745 mm Druck.

Digitized by Google

	Berechnet	Gefunden
C	54,75	54,22
H	6,23	6,30
N	5,83	6,04.

Die aus dem reinen Oxalat abgeschiedene Base siedet unter 70 mm Druck unzersetzt bei 135°.

β-Aethylhydroxylamin, $(C_2H_5)HNOH$.

Das von Lossen*) dargestellte α-Diäthylhydroxylamin wird durch Salzsäure erst bei 200° gespalten. Bei dieser Temperatur aber wird das jedenfalls zunächst entstehende β-Aethylhydroxylamin unter Bildung von Aethylamin weiter zersetzt. Die Spaltung des oben beschriebenen Benzyläthylhydroxylamins läfst sich dagegen schon bei wesentlich niedrigerer Temperatur bewerkstelligen und es gelingt daher das β-Aethylhydroxylamin zu isoliren. Wenn man die Base mit concentrirter Salzsäure 8 Stunden auf 140° erhitzt, so scheidet sich nahezu die berechnete Menge Benzylchlorid ab. Das letztere wird mit Hülfe von Aether entfernt, die salzsaure Lösung, welche Fehling'sche Lösung in der Kälte augenblicklich reducirt, auf dem Wasserbade eingedampft. Das salzsaure Salz hinterbleibt als Syrup, der nicht zum Krystallisiren zu bringen ist. Da es nicht gelang, irgend ein Salz des Aethylhydroxylamins in krystallisirtem Zustande zu gewinnen, so benutzten wir die Eigenschaft der β-Alkylhydroxylamine, sich mit Aldehyden zu condensiren, zur Gewinnung einer analysirbaren Verbindung. Da der Aethylester des Isobenzaldoxims von Beckmann**) als ölig beschrieben wird, so condensirten wir das Salz in alkoholischer Lösung mit p-Nitrobenzaldehyd bei Gegenwart von Natriumdicarbonat. Nach eintägigem Stehen wurde die Lösung mit Wasser gefällt.

*) Diese Annalen **252**, 234.

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22, 435.

Digitized by Google

Der krystallinische Niederschlag erwies sich als leicht in Alkohol, schwieriger in Aether und gar nicht in Petroläther löslich. Aus der ätherischen Lösung wurden durch Fällen mit Petroläther schöne, schwach gelbliche Nadeln vom Schmelzpunkt 122 bis 123° erhalten.

0,1911 g gaben 0,3882 CO_2 und 0,0878 H_2O.

0,1835 g „ 22,4 cbcm Stickgas bei 10° und 763 mm Druck.

	Berechnet für $C_9H_{10}N_2O_3$	Gefunden
C	55,63	55,39
H	5,16	5,11
N	14,47	14,67.

Die Condensation war demnach im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_4NO_2CHO + (C_2H_5)HNOH = C_6H_4NO_2\underset{\diagdown O \diagup}{CH\text{-}N}(C_2H_5) + H_2O$$

verlaufen. Durch sein Reductionsvermögen gegenüber Fehling'scher Lösung wie auch durch seine Entstehung ist das Aethylhydroxylamin als β-Verbindung charakterisirt.

Da das α-Diäthylhydroxylamin und das Triäthylhydroxylamin kürzlich von Lossen*) durch Aethylirung des schon länger bekannten α-Aethylhydroxylamins erhalten sind, so fehlt in der Reihe der Aethylhydroxylamine nur noch das β-Diäthylhydroxylamin, welches entweder durch Aethylirung des β-Aethylhydroxylamins oder Spaltung des α-Benzyl-β-diäthylhydroxylamins zu gewinnen sein dürfte. Möglicherweise liegt dieser Körper bereits in dem von Lossen**) beschriebenen Diäthylhydroxylamin vor.

Welche Bewandtnifs es mit dem von Bewad aus Nitromethan und Zinkäthyl dargestellten Triäthylhydroxylamin***) hat, mufs vorläufig dahingestellt bleiben. Die Eigenschaften desselben stimmen weder mit den von Lossen angegebenen

*) Diese Annalen **252**, 207.

) Daselbst Supplbd. **6, 238.

***) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, Ref. 479.

Digitized by Google

überein, noch, wie die Fähigkeit Kupfer- und Silberlösung zu reduciren, mit denen der bisher bekannten trialkylirten Hydroxylamine überhaupt.

Wesentlich günstigere Eigenschaften für die Vergleichung als die Aethylderivate weisen die Nitrobenzylderivate des Hydroxylamins auf.

Das β-Benzyl-p-nitrobenzylhydroxylamin wurde einmal aus β-Benzylhydroxylamin und p-Nitrobenzylchlorid und dann aus β-p-Nitrobenzylhydroxylamin und Benzylchlorid dargestellt.

Die beiden Basen scheinen identisch zu sein, wenigstens weisen sie, wenn völlig rein, keine leicht erkennbaren Verschiedenheiten auf. Für die Durchführung der Untersuchung war es zunächst nöthig, das β-Nitrobenzylhydroxylamin darzustellen. Die Gewinnung desselben gelingt auf demselben Wege, wie diejenige der entsprechenden Benzylverbindung.

α-Benzyl-β-nitrobenzylhydroxylamin $(C_7H_6NO_2)$–$HNO(C_7H_7)$.

Man erhitzt den Molekulargewichten entsprechende Mengen von α-Benzylhydroxylamin und p-Nitrobenzylchlorid in alkoholisch-wässeriger Lösung bei Gegenwart von überschüssiger Soda zwei bis drei Stunden am Rückflufskühler. Das Product wird nach dem Abdestilliren des Alkohols mit Wasser und Aether behandelt; die ätherische Lösung mit concentrirter Salzsäure geschüttelt. Dabei entsteht ein feinkrystallinischer Niederschlag, welcher behufs weiterer Reinigung abfiltrirt, mit wenig Wasser digerirt und schliefslich mit Aether gewaschen wird. Das Wasser nimmt unverändertes salzsaures Benzylhydroxylamin auf und zerlegt gleichzeitig etwa entstandenes salzsaures Benzyldinitrodibenzylhydroxylamin in Salzsäure und die freie Base. Letztere wird dann nebst anderen Verunreinigungen durch den Aether entfernt. — Durch viel Wasser wird das salzsaure Benzylnitrobenzylhydroxylamin ebenfalls

Digitized by Google

zerlegt; schüttelt man das Salz mit viel Wasser und Aether, so geht der gröfste Theil der Base in den Aether über, während sich eine kleine Menge als salzsaures Salz in der wässerigen Lösung vorfindet. Selbst Alkohol scheint zersetzend zu wirken. In heifsem Alkohol löst sich das Salz ziemlich leicht auf, beim Erkalten scheiden sich glänzende Blättchen ab, deren Chlorgehalt aber dem für das normale Salz berechneten von 12,04 pC. nicht entspricht. Es wurden nur 6,62 pC. gefunden. Beim Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Alkohol wurden Präparate gewonnen, welche 11,05, 10,48 und 10,85 pC. Chlor enthielten. Das durch Salzsäuregas aus der ätherischen Lösung gefällte Salz wies einen Chlorgehalt von 11,73, also nahe die berechnete Menge, auf.

Das saure Sulfat läfst sich aus verdünnter Schwefelsäure oder schwefelsäurehaltigem Alkohol unzersetzt umkrystallisiren. Es fällt daraus in schönen, glänzenden, schwerlöslichen Blättchen.

0,1802 g gaben 0,3109 CO_2 und 0,0770 H_2O.
0,2164 g „ 16,5 cbcm Stickgas bei 21° und 747 mm Druck.
0,1947 g „ 0,1321 $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{14}H_{14}N_2O_3.H_2SO_4$	Gefunden
C	47,16	47,04
H	4,50	4,78
N	7,88	8,52
S	9,00	9,19.

Die aus reinem Salz durch Natriumcarbonat freigemachte Base stellt ein allmählich krystallisirendes Oel dar. Durch Lösen in Aether und Fällen mit Petroläther erhält man schöne Krystalle vom Schmelzpunkt 49°. In Chloroform ist die Base leicht löslich, etwas schwieriger in Alkohol.

0,1897 g gaben 0,4519 CO_2 und 0,0950 H_2O.
0,2006 g „ 19,3 cbcm Stickgas bei 10° und 736 mm Druck.

Digitized by Google

	Berechnet für $C_{14}H_{14}N_2O_3$	Gefunden
C	65,08	64,96
H	5,43	5,57
N	10,88	11,15.

β-Nitrobenzylhydroxylamin $(C_7H_6NO_2)HNOH$.

Behufs Spaltung des Benzylnitrobenzylhydroxylamins erhitzt man das salzsaure Salz desselben mit der zwei- bis dreifachen Menge 25procentiger Salzsäure etwa 9 Stunden auf 140° (Temperatur im Paraffin des Bades gemessen). Die Einhaltung der Temperatur ist wichtig, da unterhalb derselben keine Spaltung stattfindet, oberhalb 140° aber Zersetzungsproducte entstehen, welche die Reinigung des Nitrobenzylhydroxylamins erschweren, wenn nicht unmöglich machen. Den Endpunkt der Zersetzung erkennt man daran, dafs das feinpulverige Ausgangsmaterial in schöne Krystalle des salzsauren Nitrobenzylhydroxylamins übergegangen ist. Man öffnet jedoch besser die Röhren, bevor die Umsetzung ganz beendet ist, um nicht zu viel Nebenproducte zu erhalten. Der Röhreninhalt wird mit etwas Wasser verdünnt, von unverändertem Ausgangsmaterial durch Filtriren befreit, dann mehrmals ausgeäthert und die wässerige Lösung etwas eingeengt. Völliges Eindampfen ist zu vermeiden, da bei Gegenwart von Verunreinigungen sich das salzsaure Salz leicht unter Bildung flockiger Substanzen zersetzt. Man neutralisirt deshalb mit Soda, filtrirt die in festem Zustande abgeschiedene Base ab und entzieht der Lösung den ziemlich beträchtlichen darin verbleibenden Antheil mit Aether. Die Base ist in Alkohol leicht, in Aether schwieriger löslich. Aus der ätherischen Lösung wird sie durch Petroläther in schönen Nadeln gefällt. Der Schmelzpunkt der aus reinem Salz abgeschiedenen Base liegt bei 112°, beim Umkrystallisiren steigt derselbe, wird aber weniger scharf.

Digitized by Google

Die höher schmelzende Base giebt mit Aldehyden andere Condensationsproducte als die bei 112° schmelzende. Mit der genaueren Untersuchung dieser Erscheinung sind wir noch beschäftigt.

Fehling'sche Lösung wird durch das Nitrobenzylhydroxylamin sofort reducirt.

Das salzsaure Salz erhält man durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in die ätherische Lösung der Base. Aus der alkoholischen Lösung fällt es auf Zusatz von Aether in schönen Nadeln, welche bei 175 bis 181° unter Zersetzung schmelzen. In Wasser und Alkohol ist es leicht löslich, weniger leicht in Salzsäure, aus der es in grofsen Blättern krystallisirt.

0,2257 g gaben 0,3397 CO_2 und 0,0927 H_2O.

0,1917 g „ 22,6 cbcm Stickgas bei 19° und 758 mm Druck.

0,2061 g „ 0,1464 AgCl.

	Berechnet für $C_7H_8N_2O_3 . HCl$	Gefunden
C	41,06	41,04
H	4,41	4,57
N	13,73	13,51
Cl	17,33	17,56.

Das Sulfat fällt aus der Lösung des salzsauren Salzes auf Zusatz von Schwefelsäure in glänzenden, schwerlöslichen Blättchen.

β-Nitrobenzylbenzylhydroxylamin

$$\left.\begin{matrix} 1) & C_7H_6NO_2 \\ 2) & C_7H_7 \end{matrix}\right\}NOH.$$

Die Benzylirung des Nitrobenzylhydroxylamins gelingt nicht so leicht, wie die des Benzylhydroxylamins.

Folgendes Verfahren liefert etwa 20 pC. der berechneten Ausbeute. Die für gleiche Moleküle berechneten Mengen der Base und Benzylchlorid werden mit etwas überschüssiger Soda in 90procentigem Alkohol eine halbe Stunde gekocht. Die heifs filtrirte Lösung wird mit concentrirter Salzsäure versetzt,

Digitized by Google

wobei sich das schwer lösliche Salz des Nitrobenzylbenzylhydroxylamins ausscheidet. Die durch Natriumcarbonat frei gemachte Base wird aus Alkohol umkrystallisirt, bis sie den Schmelzpunkt 125,5° bis 126,5° zeigt. In Alkohol ist sie schwerlöslich, etwas leichter in Aether, sehr leicht in Eisessig.

0,2047 g gaben 0,4885 CO_2 und 0,0994 H_2O.

0,1686 g „ 16 cbcm Stickgas bei 16° und 759 mm Druck.

	Berechnet für $C_{14}H_{14}N_2O_3$	Gefunden
C	65,08	65,08
H	5,44	5,40
N	10,88	11,04.

Das schwerlösliche salzsaure Salz krystallisirt aus Alkohol in glänzenden sechsseitigen Blättchen.

0,1939 g gaben 0,0946 AgCl.

	Berechnet für $C_{14}H_{14}N_2O_3.HCl$	Gefunden
Cl	12,04	12,06.

β-1. Benzyl. 2. Nitrobenzylhydroxylamin.

Etwas besser, wenngleich ebenfalls nicht glatt, vollzieht sich die Einwirkung von Nitrobenzylchlorid auf β-Benzylhydroxylamin.

20 g des salzsauren Salzes werden mit 20 g Nitrobenzylchlorid, 40 g Soda und 150 cbcm 90 procentigem Alkohol eine halbe Stunde gekocht. Nach dem Erkalten wird die ausgeschiedene Base abfiltrirt und mit Alkohol und Wasser gewaschen. Zur weiteren Reinigung löst man in heifsem Alkohol, versetzt mit concentrirter Salzsäure, und wäscht das ausfallende salzsaure Salz mit Alkohol und Aether.

Schliefslich wird die wieder freigemachte Base einmal aus Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute beträgt gegen 40 pC. der berechneten. In den Filtraten von der Darstellung und Krystallisation der Base wurde noch viel unverändertes Nitrobenzylchlorid und Benzylhydroxylamin aufgefunden. Trotzdem

Digitized by Google

ist längeres Erhitzen bei der Darstellung zu vermeiden, die Ausbeute wird nicht erhöht, sondern im Gegentheil die Reinigung durch Bildung von Nebenproducten erschwert. Aufser unverändertem Ausgangsmaterial wurden in den Mutterlaugen gefunden :

1) Weitere Mengen von Benzylnitrobenzylhydroxylamin;
2) Benzaldehyd; ferner in sehr geringer Menge
3) ein bei 145 bis 146,5° schmelzender aus Eisessig in schönen Tafeln krystallisirender Körper;
4) eine ölige Base, deren schwerlösliches salzsaures Salz aus Alkohol in glitzernden, dünnen, rhombischen Blättchen krystallisirt;
5) eine aus verdünntem Alkohol in breiten Nadeln krystallisirende Base vom Schmelzpunkt 41,5° bis 42,5°, deren salzsaures Salz in Alkohol ebenfalls schwerlöslich ist und daraus in Nadeln krystallisirt, die sich bei 230° bräunen und sich bei 244 bis 245° plötzlich zersetzen.

Jedenfalls handelt es sich hier um analoge Producte, wie sie bei der Darstellung des Dibenzylhydroxylamins entstehen.

Das Benzylnitrobenzylhydroxylamin ist in kaltem Alkohol schwerlöslich, aus heifsem krystallisirt es in zu Krusten vereinigten glänzenden Prismen und Täfelchen, die bei 125,5 bis 126,5° schmelzen. In Eisessig, sowie in Aceton löst es sich leicht, schwieriger in Aether.

0,2648 g gaben 0,6291 CO_2 und 0,1314 H_2O.

0,1668 g „ 16,7 cbcm Stickgas bei 23° und 755 mm Druck.

	Berechnet für $C_{14}H_{14}N_2O_3$	Gefunden
C	65,08	64,79
H	5,43	5,52
N	10,88	11,20.

Das Molekulargewicht wurde mit Hülfe des Beckmannschen Apparates in 1,26 procentiger und 2,72 procentiger Eisessiglösung = 242 gefunden. Berechnet 258.

Digitized by Google

Das salzsaure Salz krystallisirt aus heifsem Alkohol in glänzenden sechsseitigen Blättchen, die sich bei 20° in 250 Theilen Alkohol auflösen.

0,2010 g gaben 0,4192 CO_2 und 0,0969 H_2O.

0,2670 g „ 0,1300 AgCl.

	Berechnet für $C_{14}H_{14}N_2O_3 . HCl$	Gefunden
C	57,03	56,87
H	5,10	5,36
Cl	12,04	12,00.

Das bromwasserstoffsaure Salz ist in Alkohol schwer löslich, es läfst sich in schönen mefsbaren Krystallen erhalten.

0,1801 g gaben 0,1010 AgBr.

	Berechnet für $C_{14}H_{14}N_2O_3 . HBr$	Gefunden
Br	23,58	23,86.

Ueber die Vergleichung der auf verschiedenem Wege erhaltenen Benzylnitrobenzylhydroxylamine werden wir demnächst eingehender berichten, da es inzwischen gelungen ist, das β-Nitrobenzylhydroxylamin in bequemerer Weise auf analogem Wege, wie das Benzylhydroxylamin, zu erhalten. Vorläufig möge die Bemerkung genügen, dafs wir bis jetzt wesentliche Verschiedenheiten der beiden Basen nicht haben nachweisen können, wie wir überhaupt beim Studium der alkylirten Hydroxylamine bisher irgend welche structurchemisch nicht erklärbare Isomerien nicht aufgefunden haben. Mit der weiteren Untersuchung der alkylirten Hydroxylamine sind wir beschäftigt; vor allem haben wir unser Augenmerk auf die Oxydation derselben gerichtet, durch welche sie mit den alkylirten Aldoximen in Zusammenhang gebracht werden; andererseits studiren wir auch nach Vereinbarung mit Herrn Dr. Beckmann die Reduction der alkylirten Aldoxime.

I. chemisches Laboratorium der Universität Leipzig.

Digitized by Google

Zur Oxydation der Gallussäure, des Tannins und der Eichengerbsäuren;

von Dr. *Carl Boettinger.*

(Eingelaufen den 15. Februar 1890.)

Die Gallussäure $C_7H_6O_5 + H_2O$ soll nach Beilstein's Handbuch bei der Oxydation mit Salpetersäure Oxalsäure liefern. Dafs diese Angabe unvollständig ist, lehrt die starke Kohlensäureentwicklung, welche sich bei der Behandlung der Gallussäure mit selbst ziemlich stark verdünnter Salpetersäure beobachten läfst. Von dem Molekül der Gallussäure bis zu den Molekülen der Oxalsäure und Kohlensäure ist aber ein weiter Abstand und es wirft sich die Frage nach intermediären Oxydationsproducten auf. Wie man sich nun auch die Aufspaltung der Gallussäure vorstellen mag, man kann die vorübergehende Bildung von Körpern vermuthen, welche 5, 4 oder 3 Kohlenstoffatome im Molekül enthalten.

Schon vor mehreren Jahren beobachtete ich, dafs das Eichenrinderoth, sowie das Eichenrindephlobaphen bei der Behandlung mit stark verdünnter Salpetersäure in der Kälte allmählich angegriffen werden und sich unter Kohlensäureabgabe auflösen. Die Reaction nimmt mit der Zeit in Folge von Temperaturerhöhung an Heftigkeit zu, man thut daher gut in geräumigen Gefäfsen, welche in kaltes Wasser eingestellt werden, zu arbeiten. Die Nichtbeachtung dieser Vorsichtsmafsregel hat mich Anfangs viel Material gekostet. Wird hernach die erzielte Lösung in kleinen Schalen vorsichtig verdampft, so erfolgt lebhafteste Oxydation und man gewinnt einen Rückstand, welcher neben Oxalsäure, die man auskrystallisiren läfst und gröfstentheils entfernt, noch mehrere Säuren enthält, die in Form der Kalksalze von einander getrennt werden können. Die Ausbeute an diesen Salzen ist aber

Digitized by Google

geringfügig und übersteigt bestenfalls nicht 6 pC. vom Ausgangsmaterial.

Selbstverständlich habe ich die Reaction sofort mit dem Niederschlag, welchen Schwefelsäure in dem Auszuge der Eichenrinde hervorruft, vorgenommen und dabei das gleiche Verhalten beobachtet. Da jener Niederschlag aber hartnäckig Schwefelsäure bindet (vielleicht in esterartiger Form), so mischte sich den Kalksalzen noch viel Gyps bei und ihre Reindarstellung wurde unmöglich.

Endlich habe ich noch die Acetylverbindung der Eichenholzgerbsäure mit verdünnter Salpetersäure oxydirt. Die Reaction verläuft zwar auch unter starkem Aufschäumen und Kohlensäureentwicklung aber im Allgemeinen doch ruhig. Ich will gleich bemerken, dafs die Oxydationsproducte der Eichenholzgerbsäure, des Eichenrinderoths oder Eichenrindephlobaphens identisch sind. Hierdurch bekunden sich wiederum Beziehungen zwischen der Eichenholzgerbsäure und dem catechinartigen Antheil der Eichenrindegerbsäure, welche auf eine gemeinsame Abstammung hinweisen. Die gewonnenen Resultate nöthigten dazu, das Verhalten der Gallussäure und des Tannins bei der Oxydation mit Salpetersäure kennen zu lernen.

Es zeigte sich denn auch, dafs die Gallussäure und das Tannin (letzteres liefert, wie in einer demnächst erscheinenden Arbeit gezeigt werden wird, durch Behandlung seiner alkoholischen Lösung mit metallischem Natrium 60 pC. Gallussäure) bei der Oxydation neben Kohlensäure und Oxalsäure noch andere Producte geben, auch wenn ganz verschiedene Mengen Salpetersäure auf 10 g der organischen Substanz angewendet werden. Auf diese Menge verwendete ich beispielsweise je 2 Mal 70 cbcm reine Salpetersäure von 1,23 spec. Gewicht, vermischt mit 40 resp. 20 cbcm Wasser und zwei Mal 35 cbcm Säure in entsprechender Verdünnung, ohne aber in letzterem Falle erheblich bessere Ansbeute, die bestenfalls 7 bis 8 pC.

Digitized by Google

betrug, an den gesuchten Verbindungen zu erzielen. Die Vermehrung der Salpetersäure bedingt übrigens Abänderung in der Zusammensetzung des leicht löslichen Salzantheiles. Die Behandlung des von der Oxalsäure möglichst getrennten, salpetersäurefreien Eindampfungsrückstandes mit kohlensaurem Kalk führt nämlich aufser zu Oxalat zu zwei Salzen, von welchen das eine in Wasser sehr schwer, das andere sehr leicht löslich ist. Die Gallussäure liefert nur sehr wenig des ersteren Salzes, mehr davon liefert das Tannin, jedoch auch noch so wenig, dafs aus 40 g nur die zu zwei Kalkbestimmungen nothwendigen Mengen erhalten wurden. Das Salz wird aus kochendem, mit etwas Essigsäure versetztem Wasser umkrystallisirt.

0,2299 g Salz lieferten 0,0239 Wasser oder 10,4 pC.; 0,2051 g getrocknetes Salz lieferten 0,1144 $CaSO_4$ oder 16,39 pC. Ca. Trioxyglutarsaurer Kalk + 1 Mol. Wasser (bei 100°) verlangt 16,95 pC. Ca.

Das leicht lösliche Kalksalz wurde mit Alkohol aus der wässerigen Lösung niedergeschlagen. Letztere giebt mit Barytwasser, Höllenstein und Bleiessig Niederschläge. Die Analyse des Salzes, welches mit Anwendung von wenig Salpetersäure entstanden war, ergab folgende Resultate :

a) aus Tannin : 0,318 g bei 100° getrocknetes Salz lieferten 0,1336 $CaSO_4$ oder 12,35 pC. Ca.

b) aus Gallussäure : 0,2392 g bei 100° trockenes Salz lieferten 0,1019 $CaSO_4$ oder 12,53 pC. Ca.

Wasserfreier trioxybuttersaurer Kalk verlangt 12,9 pC. Ca.

Bei Anwendung von mehr Salpetersäure zur Oxydation der Gallussäure und des Tannins lassen sich metallreichere, leicht lösliche Kalksalze gewinnen, deren Lösung zwar auch die vorhin erwähnten Reactionen liefert. Offenbar ist dem vorigen Salz ein kohlenstoff- und sauerstoffärmeres Salz beigemischt, doch erweist sich der geringen Substanzmenge wegen die Trennung als unthunlich.

Digitized by Google

Die Bestimmungen ergaben folgende Werthe :

aus Gallussäure : 0,2378 g Salz lieferte bei 100° getrocknet 0,1329 g $CaSO_4$ oder 16,43 pC. Ca.

aus Tannin : 0,279 g Salz lieferte bei 100° getrocknet 0,143 g $CaSO_4$ oder 15,08 pC. Ca.

Trotz ihrer verschiedenen Löslichkeit in Wasser sind die Salze aus den Oxydationsproducten der Acetyleichenholzgerbsäure resp. den Eichenrindegerbsäurederivaten sehr schwer zu reinigen und zu trennen, denn das in Wasser leicht lösliche Salz löst das zweite Salz auf; durch Aufwendung von viel Material ist mir eine Scheidung gleichwohl gelungen. Wiederholtes langsames Eindampfen *) bei gewöhnlicher Temperatur, Aufnehmen des Rückstands in wenig kalten Wassers, Trennung vom Umgelösten durch Filtriren führt allmählich zum Ziel. Andererseits konnte ich das schwer lösliche Kalksalz lediglich unter bedeutenden Opfern an Material durch Umkrystallisiren aus essigsäurehaltigem Wasser vom Farbstoff trennen. Dieses Salz bildet ein kleinkrystallinisches weifses Pulver oder auch derbere Aggregate.

Die Analysen ergaben folgende Resultate :

aus Acetyleichenholzgerbsäure : 0,1244 g Salz lieferten bei 100° 0,013 g Wasser oder 10,45 pC.

0,1077 g bei 100° getrocknetes Salz lieferten 0,018 g Ca oder 16,71 pC. Ca.

0,116 g bei 100° getrocknetes Salz lieferten 0,0668 g $CaSO_4$ oder 16,93 pC. Ca.

aus Eichenrinderoth : 0,1284 g Salz lieferten bei 100° 0,0135 g Wasser oder 10,51 pC.

0,1136 g bei 100° getrocknetes Salz lieferten 0,01909 Ca oder 16,8 pC. Ca.

Trihydroxyglutarsaurer Kalk + H_2O (bei 100°) verlangt 16,95 pC. Ca.

Das in Wasser leicht lösliche Salz ist unlöslich in Alkohol. Seine wässerige Lösung trocknet aus. Sie giebt mit Barytwasser, essigsaurem Blei und Silbersalpeter Niederschläge,

*) Siehe Wheeler-Tollens, diese Annalen **254**, 318.

Digitized by Google

zeigt also das Verhalten der aus Gallussäure und Tannin gewonnenen Salzlösung. Wird das Salz in absolutem Alkohol suspendirt und Salzsäure eingeleitet, so entsteht eine weifse Abscheidung. Börnstein-Herzfeld *) bemerken zwar nichts über die Fällbarkeit des trioxybuttersauren Kalks durch Barytwasser, aber man kann diese aus der Beschreibung der Darstellungsmethode folgern.

aus Acetyleichenholzgerbsäure : 0,6214 g Salz lieferten bei 100° 0,0721 g H_2O oder 11,60 pC.; 0,221 g bei 100° getrocknetes Salz lieferten 0,1028 g $CaSO_4$ oder 13,67 pC. Ca.

aus Eichenrinderoth : 0,61 g Salz lieferten bei 100° 0,068 g H_2O oder 11,18 pC.; 0,4957 g bei 100° getrocknetes Salz lieferten 0,2087 g $CaSO_4$ oder 12,38 pC. Ca.

aus Phlobaphen : 0,738 g bei 100° getrocknetes Salz lieferten 0,3239 g $CaSO_4$ oder 12,91 pC. Ca.

Trioxybuttersaurer Kalk verlangt 12,9 pC. Ca; 2 Moleküle Wasser entsprechen 10,4 pC.

Nicht unerwähnt soll bleiben, dafs ich einmal aus Eichenrinderoth bei Anwendung von verdünnter, und nach erfolgter Auflösung durch Nachgeben von concentrirter Salpetersäure u. s. w. ein leicht lösliches Kalksalz erhalten habe, welches viel wasser- und kalkreicher war, als das oben erwähnte.

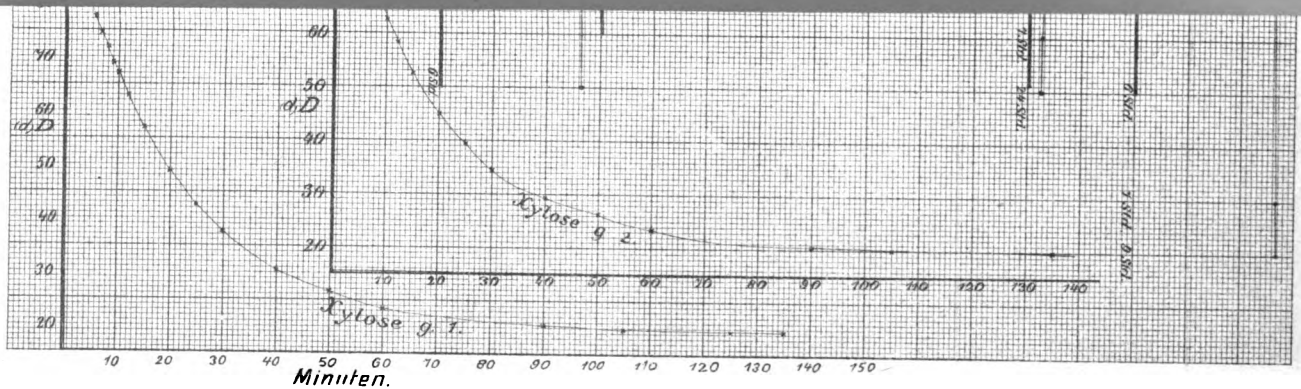
Die Gesammtresultate bekunden wieder die Verwandtschaft der in der Ueberschrift genannten Verbindungen.

---

*) Börnstein-Herzfeld, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 3355; Herzfeld, diese Annalen **244**, 293.

(Geschlossen am 22. April 1890).

Digitized by Google



Digitized by Google

Digitized by Google

Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium (Professor A. Hantzsch) des Polytechnikums Zürich.

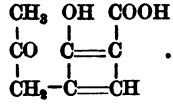
Ueber Dehydracetsäure*);

von *Franz Feist.*

Eingelaufen den 20. März 1890.

Constitution der Dehydracetsäure.

Es giebt nicht viele Verbindungen, welche im Laufe der Zeit so verschiedenartige Deutung ihrer Constitution erfahren haben, wie die 1866 von Geuther**) als Zersetzungsproduct des Acetessigesters aufgefundene Dehydracetsäure $C_8H_8O_4$. Der Entdecker selbst überlieferte uns kein Formelbild derselben. Erst Oppenheim und Precht***), welchen wir nebst Haitinger und Perkin genauere Kenntnifs der Eigenschaften und Reactionen dieser Verbindung verdanken, äufserten eine Ansicht über ihre Constitution. Sie meinten hauptsächlich deshalb, weil nicht mehr als zwei Moleküle Phosphorpentachlorid auf die einbasische Säure, unter Bildung eines Chlorids $C_8H_6O_2Cl_2$, wirken, schliefsen zu sollen, dafs von den vier Sauerstoffatomen zwei einer Carboxylgruppe und eines einer Hydroxylgruppe angehören, während das vierte ketonartig gebunden sei. Das Resultat dieser Betrachtung war die Formel :



(I)

*) Habilitationsschrift zur Erlangung der venia docendi am Eidgenössischen Polytechnikum Zürich.

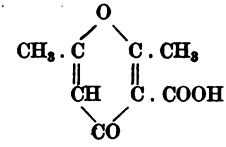
**) Jena'sche Zeitschrift 1866, 8.

***) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **9**, 324.

Digitized by Google

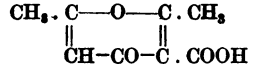
Weitere Fortschritte in der Kenntnifs der Dehydracetsäure, namentlich ihr Zerfall mit Alkalien in Aceton, Kohlensäure und Essigsäure und ihre leichte Ueberführbarkeit in Derivate des Pyridins, führten Haitinger*) zur Verwerfung der Formel von Oppenheim und Precht, an Stelle deren er die Constitutionsformel :

(II)



setzte, deren Discussion uns weiterhin noch beschäftigen wird. — Dehydracetsäure erscheint demnach als Dimethylpyroncarbonsäure und diese Auffassung blieb, mangels einer besseren, lange Zeit unangefochten, obwohl man sich mancherseits nicht verhehlte, dafs sie nicht allen Erscheinungen in der Chemie der Dehydracetsäure gerecht werde**). Erst 1889 erfolgte ein Angriff : Ostwald's Versuche über die Leitungsfähigkeit organischer Säuren in ihren Lösungen***) erstreckten sich auch auf die Dehydracetsäure, deren Dissociationsconstante sich als sehr klein (K = 0,00053) erwies. In Folge dessen behauptete er†) :

„Man ertheilt diesem Stoffe, . . . , gewöhnlich die Formel :



doch ist dieselbe zuverlässig falsch. Wie aus den obenstehenden Zahlen hervorgeht, ist die Dehydracetsäure ungemein schwach, viel schwächer als Essigsäure. Eine Carbonsäure

*) Monatshefte **6**, 105.

) Sie erscheint daher in Beilstein's Handbuch **2, 1127 mit einem Fragezeichen versehen.

***) Ostwald, „über die Affinitätsgröfsen organischer Säuren und ihre Beziehungen zur Zusammensetzung und Constitution derselben", Leipzig 1889.

†) Daselbst S. 222.

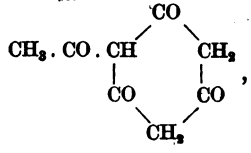
Digitized by Google

aber von der obenstehenden Formel müfste mindestens so gut wie Salicylsäure leiten, d. h. die Constante müfste etwa 200 Mal gröfser sein, als sie thatsächlich ist. Es folgt daraus, dafs die Dehydracetsäure überhaupt kein Carboxyl enthält und ihre sauren Eigenschaften einem anderen beweglichen Wasserstoffatome verdankt."

Diese Ansicht, auf die Herr Prof. Hantzsch mich hinzuweisen die grofse Güte hatte, liefs ein erneutes Studium der Dehydracetsäure und ihrer Derivate geboten erscheinen, um eventuell die Haitinger'sche Dimethylpyroncarbonsäureformel durch eine, auch den physikalischen Eigenschaften Rechnung tragende, zu ersetzen.

Als eine solche schlägt Ostwald in einer Anmerkung derselben Abhandlung die folgende Constitutionsformel vor :

(III)



indefs nur mit Reserve und ohne sie experimentell begründen zu wollen.

I. *Kritische Prüfung der bisher aufgestellten Constitutionsformeln.*

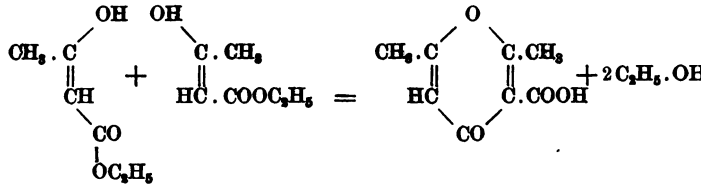
Von Formel I, die Oppenheim und Precht vor vielen Jahren aufstellten, können wir von vornherein absehen; sie trägt dem inzwischen bekannt Gewordenen in keiner Weise Rechnung.

Dagegen haben wir ausführlicher die Formel II von Haitinger zu beleuchten, mit deren Aufstellung dieser Forscher seine Publicationen über Dehydracetsäure vor vier Jahren abschlofs *).

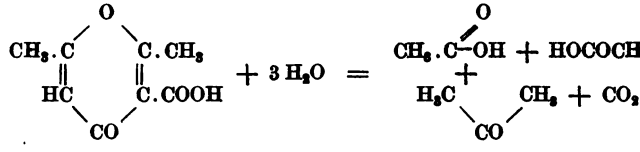
*) Haitinger, Monatshefte **6**, 105 und Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 452.

Digitized by Google

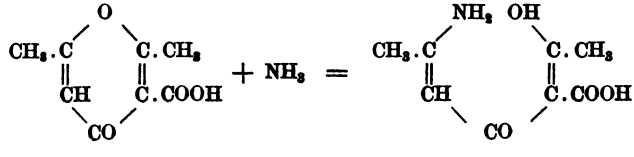
Nach Haitinger verläuft die Bildung der Dehydracetsäure aus 2 Molekülen Acetessigester nach folgendem Schema:



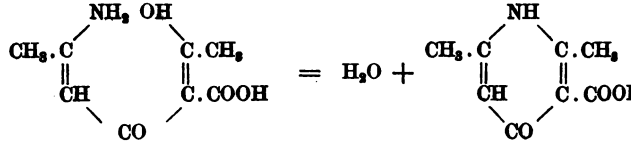
In gleich anschaulicher Weise erklärt diese Formel die Monobasicität der Verbindung, die alleinige Bildung eines *Mono*hydrazons, eines *Mono*oxims *) und vor allem den glatten Zerfall der Säure beim Kochen mit Alkalien in ein Molekül Aceton, ein Molekül Kohlensäure und zwei Moleküle Essigsäure.



Den leichten Uebergang der Dehydracetsäure und ihrer „Ester" in Lutidonverbindungen beim Behandeln mit Ammoniak liefs Haitinger in zwei Phasen verlaufen: Zunächst soll der Ring unter Ammoniak-Anlagerung gesprengt werden:



die so entstandene intermediäre Verbindung soll dann Wasser abgeben und Lutidoncarbonsäure liefern:

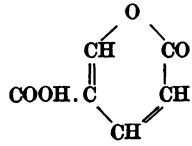


*) Perkin, Journ. Chem. Soc. **51**, 493.

Digitized by Google

welche als β-Ketonsäure leicht Kohlensäure abspaltet und Lutidon erzeugt.

Hatte die Analogie mit der Chelidonsäure*) — was den Zerfall durch Alkalien anlangt — Haitinger zur Aufstellung jener Formel geführt, so wurde er durch den Uebergang in Lutidon darin bestärkt, in der Dehydracetsäure ein Pyronderivat zu sehen, indem alle Carbonsäuren des Pyrokomans (Pyrons) mit Ammoniak mit Leichtigkeit Oxysäuren des Pyridins bezw. seiner Homologen liefern. Indessen ist letzterer Grund nicht zwingend; denn z. B. auch Cumalinsäure**), welche die Formel eines Lactons besitzt :



liefert mit Ammoniak Oxynicotinsäure und ebenso die α-Pyrone von Guthzeit und Dressel***). Dazu kommt noch, dafs sich auch in anderen Punkten die Dehydracetsäure unähnlich den anderen Carbonsäuren des Pyrons verhält. Sie bildet mit den alkalischen Erden keine beständigen „Xanthosalze". Die Chelidonsäure, die Komen- und die Komansäure liefern bekanntlich in diesem Falle gelbgefärbte Salze, indem der Pyronring durch Anlagerung der alkalischen Erde (MeO) gesprengt wird, so dafs an Stelle des ringförmig gebundenen Sauerstoffs zwei Hydroxyle bezw. die Gruppe

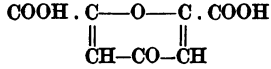
*) Lieben u. Haitinger, Monatshefte 1883 **4**, 273, 339; 1884 **5**, 339.

) v. Pechmann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17, 2390.

***) In Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 1413 haben Guthzeit und Dressel eine Körperklasse kennen gelehrt, die sog. α-Pyrone, welche — wie die Dehydracetsäure nach meiner zu besprechenden Formel — δ-Lactone sind. Die Citirung dieser Arbeit in meiner vorläufigen Notiz (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 1571) unterblieb nur, weil eine sofort nach Kenntnifsnahme eingesandte Fufsnote zu spät für den Druck des Heftes der Berichte einlief.

Digitized by Google

— OMeO — treten. Die Säuren haben in diesen Salzen daher eine höhere Basicität als in freiem Zustand. — Ferner ist die Dehydracetsäure im Vergleich zu den genannten Pyroncarbonsäuren gegen Hitze viel zu beständig. Alle diese Säuren lassen sich durch Erhitzen ihrer sämmtlichen Carboxylgruppen berauben, selbst wenn diese zur Carbonylgruppe in γ-Stellung stehen, wie in der Chelidonsäure :



Die Dehydracetsäure, als β-Ketonsäure, müfste noch viel leichter Kohlensäure abgeben, nicht aber, wie sie es thut, unzersetzt destilliren.

Gegen Haitinger's Formel spricht aufserdem das Verhalten der Dehydracetsäure gegen Phosphorpentachlorid. Es bildet sich hierbei eine Verbindung $C_8H_6O_2Cl_2$, sogenanntes „Dehydracetchlorid", deren Constitution zwar noch nicht aufgeklärt ist, die aber allen ihren Eigenschaften nach nicht als ein Säurechlorid angesehen werden kann. Sie ist nämlich nicht unzersetzt destillirbar, dagegen mit Wasserdämpfen ohne Zersetzung flüchtig und verwandelt sich erst bei 200° mit Wasser in Dehydracetsäure zurück. Wäre die unzersetzt siedende Dehydracetsäure eine Carbonsäure, so müfste Phosphorpentachlorid unbedingt auch ein echtes, unzersetzt siedendes, aber gegen Wasser sehr empfindliches Säurechlorid erzeugen. Von diesem Chlorid $C_8H_6O_2Cl_2$ wird später eingehender die Rede sein.

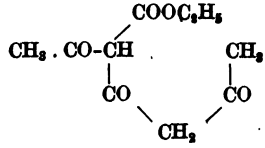
War hiernach schon die Zugehörigkeit der Dehydracetsäure zur Pyrongruppe sehr zweifelhaft, so wurde sie durch Ostwald's physikalisches Resultat noch unwahrscheinlicher, und einen weiteren Beitrag in ähnlichem Sinne liefert Paternò in seiner Arbeit „L'impiego della benzina nelle ricerche crioscopiche", Palermo 1889. Hiernach besitzt die durch Dehydracetsäure hervorgebrachte molekulare Depression des Benzols

Digitized by Google

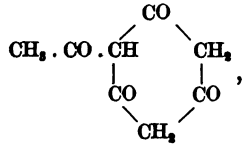
den Werth 49,73 bis 59,92, welchen sonst keine der untersuchten Säuren, dagegen die Anhydride, die höheren Fettalkohole und die substituirten Phenole aufweisen. Paternò kommt ebenfalls zu dem Schlufs, dafs Dehydracetsäure in freiem Zustand kein Carboxyl enthält und verweist bereits auf die von mir*) vorgeschlagene Formel.

Wenden wir uns schliefslich, nach Ablehnung der Carboxylformel Haitinger's, zu der von Ostwald gelegentlich geäufserten Auffassung. Nach derselben wäre die Dehydracetsäure im Sinne der Formel III (Seite 255) ein Acetylderivat des Triketohexamethylens oder tautomeren Phloroglucins.

Hiernach würde bei ihrer Bildung zuerst ein Molekül Acetessigäther unter Abspaltung von Alkohol in das Methylen eines zweiten Moleküls eingreifen, sodann aber das intermediär gebildete Product :

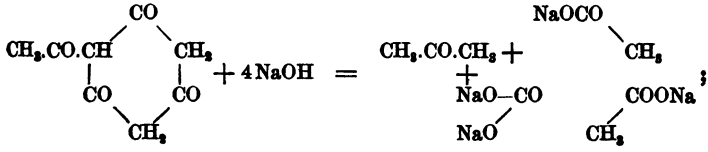


unter nochmaliger Abgabe von Alkohol und Ringschliefsung übergehen in :



wobei ein Methyl in Mitleidenschaft gezogen würde.

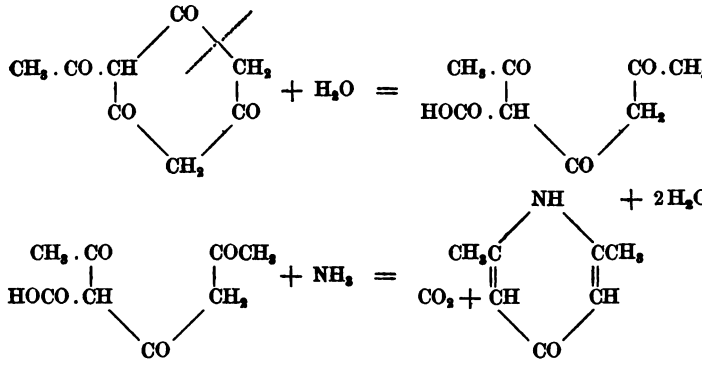
Mit dieser Formel ist allerdings der Zerfall der Dehydracetsäure mit Alkalien leicht zu formuliren :



*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 1577.

Digitized by Google

ebenso ihr Uebergang in Lutidon nach folgendem Schema :



Allein diese beiden Umsetzungen sind aus chemischen Gründen höchst unwahrscheinlich.

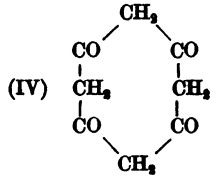
Denn hierbei müfste der C_6-Ring an einer Stelle (zwischen CH_2–CO–) gespalten werden, die nach Allem bisher bekannten der Einwirkung des Ammoniaks und des Alkalis widersteht. Wenn man sich weiter erinnert, wie beständig gegen Kali das Phloroglucin ist, das ja durch die Kalischmelze sogar dargestellt wird, so müfste aus Dehydracetsäure nach der Formel von Ostwald sicher Phloroglucin als Hauptproduct zu erzielen sein; jedenfalls dürfte dieses Phloroglucinderivat nicht so sehr leicht, wie die Dehydracetsäure, durch Alkalien in Kohlensäure, Aceton und Essigsäure zerfallen.

Ferner ist gar nicht einzusehen, warum bei dieser Formel nur *ein* Molekül Phenylhydrazin oder Hydroxylamin auf Dehydracetsäure einwirkt und warum Essigsäureanhydrid oder -chlorid kein Acethylderivat liefert.

Endlich möge noch der Vollständigkeit halber einer Arbeit „Zur Geschichte der Dehydracetsäure“ *) von Schibbye gedacht werden. Schibbye discutirt eine vierte Formel (IV) mit einem C_8-Ringe :

*) Inaug.-Diss. Würzburg 1882.

Digitized by Google

(IV)  ,

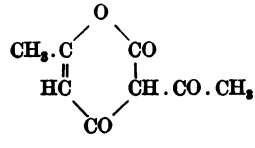
welche er aber im Verlaufe seiner Untersuchung selbst wieder verwirft, zu Gunsten der Annahme, Dehydracetsäure sei eine Carboxylverbindung. Dagegen verdankt man ihm bezw. J. Wislicenus die Beobachtung, dafs bei der Spaltung der Dehydracetsäure mit Alkalien auch *Malonsäure* auftritt.

II. *Wahre Constitutionsformel.*

Nach allem bisher Erwähnten ist keine der vier bis jetzt aufgestellten Formeln richtig. Es handelt sich also zunächst um Aufstellung und Begründung der wahren Constitutionsformel der Dehydracetsäure.

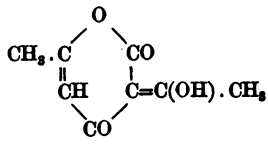
Hierbei steht Folgendes fest : Dehydracetsäure ist sicher kein Benzol-(C_6-) Derivat, wahrscheinlich auch kein directes Pyronderivat, obgleich sie leicht in ein solches überführbar ist. Sie enthält weiterhin kein Carboxyl und mufs durch Condensation von zwei Molekülen Acetessigester abgeleitet werden können. — Von allen demgemäfs construirbaren Formeln hat sich nun nur eine einzige gefunden, welche allen bisher bekannten Beziehungen gerecht wird, und aufserdem die von mir neu aufgefundenen Erscheinungen allein erklärt.

Dehydracetsäure hat, wie durch vorliegende Untersuchung bewiesen werden soll, die Constitution :

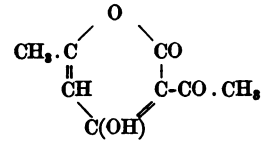


kann aber auch in den tautomeren Formen :

Digitized by Google

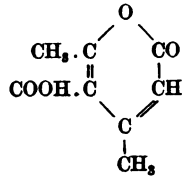


oder

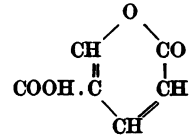


reagiren. Sie ist folglich ein Lacton und zwar ein δ-Lacton wie die Isodehydracetsäure (I) von Hantzsch und die Cumalinsäure (II) von Pechmann:

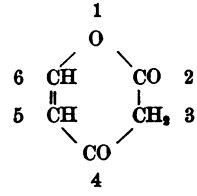
I.



II.



Sie leitet sich demnach ab von einer ringförmigen Verbindung der Formel:

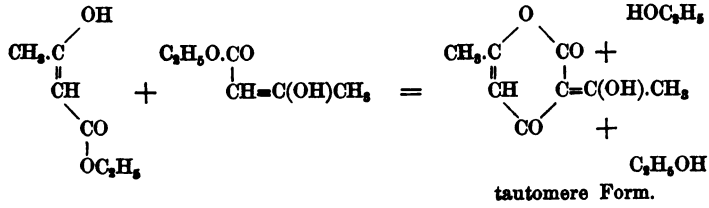


welche zum Pyron in derselben Beziehung steht, wie beispielsweise das Pyrazolon (= Keto-dihydropyrazol) zum Pyrazol und welche ich defshalb in analoger Weise *Pyronon* (= Keto-dihydropyron) benenne. Für Dehydracetsäure folgt daraus die Bezeichnung: *(6) Methyl-(3) Acetopyronon.*

Es soll nun zunächst gezeigt werden, dafs alle *bisher bekannten Umsetzungen* der Dehydracetsäure *durch diese Lactonformel erklärt* werden. Im Anschlufs daran wird durch eigne Versuche die Richtigkeit meiner Auffassung begründet werden, wobei gleichzeitig in mehreren Fällen die Unzulänglichkeit der früher angenommenen Constitutionsformeln nochmals zu Tage treten wird.

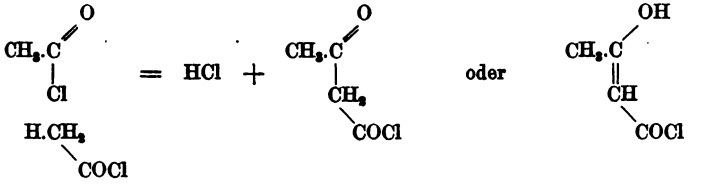
Die *Bildung* der Dehydracetsäure aus Acetessigester hat man sich im Sinne folgender Formeln vorzustellen:

Digitized by Google

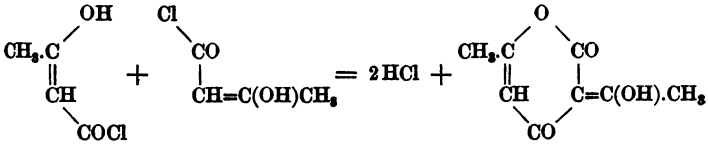


tautomere Form.

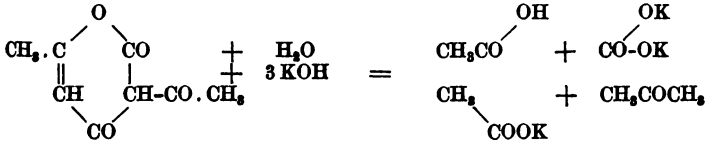
Auch die Entstehung derselben aus Acetylchlorid im Beisein von Pyridin oder Picolin *) wird jetzt leicht verständlich. Es condensiren sich zunächst 2 Mol. Acetylchlorid, unter Abgabe von Salzsäure an das Pyridin, zu Acetessigsäurechlorid:



und hiervon vereinigen sich wieder 2 Moleküle, wobei 2 Mol. Salzsäure frei werden:



Der *Zerfall* der Dehydracetsäure unter Anlagerung von 3 Mol. Alkali und 1 Mol. Wasser verläuft in folgender Weise:

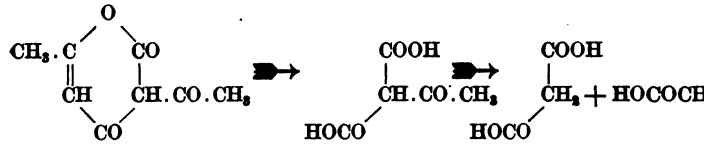


Daneben verläuft in untergeordneterem Mafse — gemäfs der Beobachtung von Wislicenus-Schibbye — eine Spaltung in der Weise, dafs zunächst, neben Aceton, Acetyl-

*) Dennstedt und Zimmermann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 76.

Digitized by Google

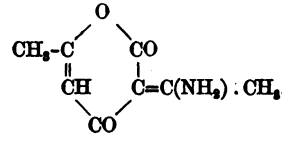
malonsäure entsteht, welch letztere dann weiter in Malonsäure und Essigsäure zerfällt :



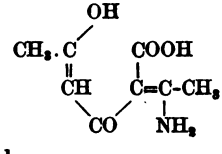
Die *Entstehung von Pyridonderivaten* beim Behandeln der Dehydracetsäure mit Ammoniak läfst sich ebenfalls leicht erklären. In der Wärme wirkt dieses erstens so wie auf den Acetessigester, welcher damit ja Amidocrotonsäureester bildet :

$$CH_3 . C(OH)=CH-COOC_2H_5 + NH_3 = CH_3 . C(NH_2)=CH . COOC_2H_5 + H_2O.$$

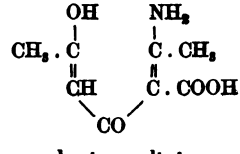
Das Ammoniak tritt also in die Seitenkette ein, es bildet sich die Verbindung :



Zweitens wird durch das Alkali (NH_3 resp. NH_4OH) in der Wärme wie stets die Lactonbindung gespalten. Es entsteht also — wenn man statt $NH_4 . OH$ der Einfachheit wegen $H . OH$ angelagert denkt —



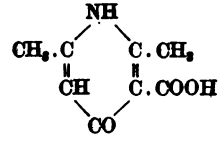
oder anders geschrieben :



und dieses Zwischenproduct spaltet nun wieder ein Mol. H_2O (resp. NH_3) in der Weise ab, dafs der sechsgliedrige, aus

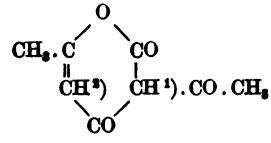
Digitized by Google

fünf Kohlenstoff- und einem Stickstoffatom bestehende Pyridonring entsteht. Wir haben dann Dimethylpyridoncarbonsäure = Lutidoncarbonsäure :



die im Entstehungszustande, oder wahrscheinlicher schon in Form des unbeständigen Zwischenproductes mit offener Kette, als β-Ketonsäure unter Kohlensäureabgabe in Lutidon übergeht.

Auch dem *Verhalten der Dehydracetsäure gegen Basen* wird die neue Formel gerechter, als irgend eine andere. Sie reagirt in der Regel als einbasische Säure; ähnlich wie im Acetessigester wird das zwischen den Carbonylen befindliche Wasserstoffatom (mit 1 bezeichnet) durch Metalle ersetzt :



und es ist klar, dafs die Dehydracetsäure — trotzdem sie kein Carboxyl enthält — doch dem Acetessigester als Säure bedeutend überlegen sein mufs; denn in unmittelbarer Nachbarschaft dieses Wasserstoffatoms befinden sich nicht zwei, sondern *drei* Carbonylgruppen.

Und wie im Acetessigester erst nach Ersatz eines Methylenwasserstoffatoms durch Alkyle die saure Natur des zweiten Wasserstoffatoms zu Tage tritt, so ist auch in der Dehydracetsäure das mit 2 bezeichnete Wasserstoffatom unter gewissen Umständen fähig, seine Säurenatur, die es als Methylenwasserstoffatom aus dem zweiten Mol. Acetessigester mitgebracht hat, zu zeigen; indefs nur dann, wenn das H^1)

Digitized by Google

gegen Alkyle ausgetauscht ist. Und wirklich fand Perkin*), dafs der Methyläther der Dehydracetsäure saure Eigenschaften besitzt. —

Dafs eine Verbindung meiner Formel trotz dreier Carbonyle nur mit *einem* Molekül Phenylhydrazin oder Hydroxylamin reagirt, ist nicht ohne Analogie. Die Einwirkung hat nur statt auf das Carbonyl der Seitenkette; das zum Anhydridsauerstoff in p-Stellung befindliche Carbonyl des Pyrononrings ist ebenso passiv, gegenüber diesen Reagentien, wie die Carbonyle der Pyromekonsäure, der Komensäure und der Chelidonsäure, und das zu diesem Anhydridsauerstoff in o-Stellung befindliche Carbonyl ebenso indifferent, wie in den meisten Lactonen.

Nachdem gezeigt worden ist, dafs die neue Formel für Dehydracetsäure mit allem, was bis jetzt über sie bekannt ist, übereinstimmt, sollen nunmehr die wesentlichsten

Ergebnisse der eignen Experimentaluntersuchung

über dieselbe, vor ihrer ausführlichen Behandlung, in gedrängter Kürze als Beweise für ihre Natur als Methylacetopyronon beigebracht werden :

1 a) Unter gewissen Bedingungen, durch Einwirkung von Säuren und besonders von Jodwasserstoffsäure, entsteht bei höherer Temperatur gemäfs der Gleichung :

$$C_8H_8O_4 = CO_2 + C_7H_8O_2$$

eine indifferente Verbindung von eigenthümlichen Eigenschaften. Dieselbe erwies sich als Dimethylderivat des Pyrokomans oder Pyrons $C_5H_4O_2$, der Muttersubstanz der Chelidon- und Mekonsäure **), mit welchem es viele characteristische Eigenschaften theilt.

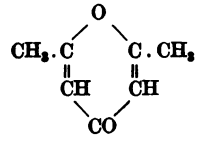
---

*) Perkin, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 219.

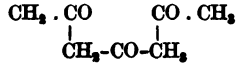
) Ost, Journ. f. pract. Chem. [2] **39, 61.

Digitized by Google

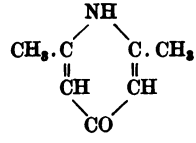
Dieses *Dimethylpyron* :



geht unter gewissen Umständen unter Aufnahme von Wasser in *Diacetylaceton* :



über und dieses erste β-Triketon der Fettreihe läfst sich wieder rückwärts in das Anhydrid Dimethylpyron verwandeln. Mit Ammoniak liefert das Triketon glatt das bekannte $\alpha\alpha$-Lutidon*):



wodurch zugleich bewiesen wird, dafs die Verbindung $C_7H_8O_2$ zwei Methyle und nicht ein Aethyl enthält.

1 b) Dasselbe Dimethylpyron läfst sich aus dem — von Conrad und Guthzeit **) aus Kupferacetessigester und Phosgen erhaltenen unzweifelhaften — Dimethylpyrondicarbonsäureester durch Verseifen mit verdünnter Schwefelsäure gewinnen. Die freie Dimethylpyrondicarbonsäure zerfällt also im Entstehungszustande sofort in Kohlensäure und Dimethylpyron.

Es liegt nun eigentlich nichts näher, als in der Bildung des Dimethylpyrons nach 1 a den Beweis für die Auffassung Haitingers zu erblicken, denn es bedürfte nach ihr ja nur der Abspaltung des Carboxyls, um die Säure in Dimethylpyron umzuwandeln. — Demgegenüber läfst sich anführen : Grade

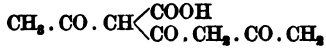
*) Haitinger, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 452; Conrad und Guthzeit, daselbst **20**, 156.

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20, 151.

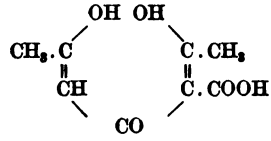
Digitized by Google

weil hohe Temperaturen und concentrirte Säuren angewendet werden müssen, um das Dimethylpyron aus Dehydracetsäure zu erhalten, kann diese nicht wohl eine Dimethylpyroncarbonsäure mit β-Stellung des Carboxyls zum Carbonyl sein. Eine solche müfste, wie grade der Vorgang unter 1 b zeigt, lange nicht so beständig sein, wie die unzersetzt destillirende und aus heifsen concentrirten Mineralsäuren umkrystallisirbare Dehydracetsäure; zerfällt doch selbst die echte α-Carbonsäure des Pyrons, die Komansäure, beim Erhitzen glatt in Kohlendioxyd und Pyron.

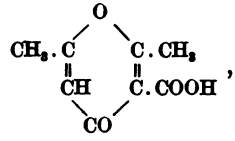
Noch weniger kann die Bildung des Dimethylpyrons durch die Ostwald'sche Formel erklärt werden. Man kann wohl die Reaction auf dieselbe gezwungene Art, wie die Lutidonbildung *), schreiben. Durch Ringspaltung und Wasseranlagerung müfste zunächst wieder



entstehen und dies in seiner tautomeren Form :



dann Wasser abspalten zu :



welches leicht sein Carboxyl verliert.

Aber der Ester jener intermediären offenen Ketonsäure mufste ja als Zwischenstufe bei der Bildung der Dehydracetsäure aus Acetessigester angenommen werden und wenn dieser also nach zwei Arten Alkohol bezw. Wasser abzuspalten be-

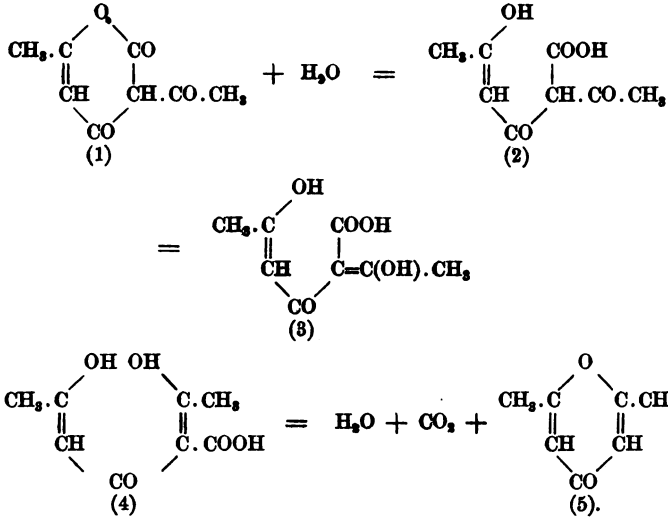
*) Vgl. S. 260.

Digitized by Google

fähigt wäre, so ist nicht einzusehen, warum dann bei der Darstellung der Dehydracetsäure nicht Dimethylpyron als Nebenproduct auftreten sollte, was nicht der Fall ist.

Dagegen wird von der von mir aufgestellten Formel der Dehydracetsäure die Bildung des Dimethylpyrons so erklärt:

Zunächst wird der Lactonring des Methylacetopyronons (1) durch die concentrirte Säure unter Wasseranlagerung gesprengt; die so entstehende offene Ketonsäure (2) reagirt nun in ihrer tautomeren Form (3) — die anders geschrieben in (4) vorliegt — in der Weise, dafs durch Austritt von Wasser der Pyronring, durch Abspaltung von Kohlendioxyd das Dimethylpyron (5) entsteht:



2) Auch die von mir angestellten Versuche über die *Natur der Dehydracetsäure als Säure* stimmen mit der neuen Formulirung überein. Das Methylacetopyronon wird allerdings schwächer sauer sein als eine echte Carbonsäure, wohl aber stärker als die säureähnlichen Verbindungen vom Schlage des Acetessigesters und ähnlicher Substanzen, denn sie enthält,

Digitized by Google

wie gesagt, nicht nur zwei sondern drei CO-Gruppen in unmittelbarer Bindung mit der CH-Gruppe. Dadurch mufs sie eine bedeutende Stärkung ihres negativen Charakters erfahren und in eine Reihe beispielsweise mit dem Diacetessigester und verwandten Diketonsäureäthern gestellt werden, die sich wie Michael*) lehrte, sogar in Soda lösen.

So löst sich auch Dehydracetsäure zwar in Ammoniak in der Kälte sehr leicht auf, bildet aber trotzdem kein beständiges Ammonsalz, sondern bleibt beim Verdunsten der Lösung unverändert zurück. — Ferner läfst sie sich mit Barytwasser und Phenolphtaleïn nicht scharf titriren — alles Eigenschaften, wie sie bei den echten Carbonsäuren nicht, wohl aber bei den Phenolen und andern ähnlichen Verbindungen beobachtet werden.

Andererseits ist Dehydracetsäure stärker sauer als gewöhnliche Phenole, Acetessigester u. s. w. Sie löst sich in Soda und Dicarbonat gleich den oben angeführten Estern mit drei Carbonylgruppen; allein umgekehrt läfst sich auch aus einer alkalischen Lösung von Dehydracetsäure, nach Sättigung mit Kohlensäure, ein Theil der Säure durch Aether extrahiren. Alles dies konnte man von einem Acetopyronon von vornherein erwarten.

3) Endlich ist eine *mit Dehydracetsäure isomere Säure* aufgefunden worden. Dieselbe entsteht aus dem sogenannten Dehydracetchlorid beim Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure, gemäfs folgender Gleichung :

$$C_8H_6O_3Cl_2 + 2H_2O = 2HCl + C_8H_8O_4,$$

die den umgekehrten Vorgang der Bildung des Chlorids aus Dehydracetsäure ausdrückt. Das neue Product wird durch Barythydrat in der Hitze, wie die Dehydracetsäure, in Aceton,

---

*) Journ. f. prakt. Chem. **145**, 481 Anm.; vgl. auch Claisen, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 3277, Anm.

Digitized by Google

Kohlensäure und Essigsäure gespalten, hat aber viel stärker saure Natur als diese. Es ist einbasisch, bildet ein Ammonsalz in der Kälte, liefert weiterhin mit Ammoniak Lutidonverbindungen, löst sich in Soda unter starker Kohlensäureentwicklung, und hat vor allem das Carboxyl so wenig fest gebunden, dafs nicht allein durch Erhitzen glatt Dimethylpyron daraus erhalten werden kann, sondern dafs es bei mehreren Reactionen — z. B. Kochen mit Wasser, Einwirkung von Phenylhydrazin — mit gröfster Leichtigkeit Kohlensäure abgiebt.

Dieses Isomere ist nach alledem die wirkliche *Dimethylpyron-β-carbonsäure,* und die Dehydracetsäure folglich um so sicherer α-Methyl-β-Acetopyronon.

Alle Einzelheiten enthält der experimentelle Theil. Hier war es mir nur um Discussion der Formeln für Dehydracetsäure zu thun, für welche als einzig zulässige nur noch die Lactonformel übrig bleibt. Die leichte Sprengbarkeit der Lactonbindung ermöglicht dabei eben, dafs bei einer Reihe von Reactionen die oben (S. 269) angedeutete Sprengung des Ringes und sogleich Schliefsung des Pyronringes erfolgt, denn so nur erklärt sich, dafs sich Dehydracetsäure häufig im Sinne der Formel von Haitinger zu verhalten scheint.

Experimenteller Theil.

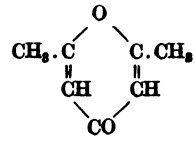
Dafs der experimentelle Weg zur Ermittelung der Constitution der Dehydracetsäure ziemlich schwierig zu finden sein werde, war schon darum wahrscheinlich, weil von den verschiedensten Seiten bestätigt worden ist, dafs Dehydracetsäure im Allgemeinen sehr widerstandsfähig ist, dann aber, einmal angegriffen, in Körper einfachster Art (Kohlensäure, Aceton, Essigsäure u. dergl.) zerfällt. Hiervon machte nur das durch Ammoniak gebildete Lutidon eine Ausnahme.

Auch mir trat in vielen vergeblichen Versuchen anfangs nur die grofse Beständigkeit der Dehydracetsäure entgegen.

Digitized by Google

Diese documentirte sich auch bei Oxydationsversuchen : Permanganat blieb ohne Wirkung, nur Spuren Oxalsäure waren nachweisbar. Ebenso versagten die verschiedensten Reductionsmittel. Auch das von Perkin*) zuerst dargestellte Phenylhydrazon $C_8H_8O_3 . N_2HC_6H_5$ verhielt sich ähnlich. Weder Zinkstaub und Eisessig, noch Natriumamalgam und Eisessig wirkten auf diese in Alkali lösliche, von Säuren wieder fällbare Verbindung **) ein. Als letztes eingreifendstes Agens wurde schliefslich Jodwasserstoff zur Einwirkung gebracht. Allerdings wurde, wie sich zeigte, hierdurch kein Reductionsproduct gebildet; der Jodwasserstoff hatte vielmehr nur als Säure gewirkt und Kohlensäure abgespalten. Die gebildete Substanz erwies sich als das, als Zersetzungsproduct der Dehydracetsäure noch immer übersehene, und in der That sehr leicht zu übersehende Dimethylpyron.

I. *2,6-Dimethylpyron*

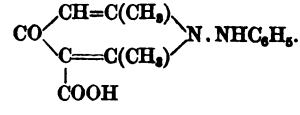


Zur Darstellung dieser Verbindung wurde anfänglich der Jodwasserstoffsäure rother Phosphor zugesetzt, in der Meinung, es fände ein Reductionsprocefs statt. Natürlich er-

---

*) Perkin, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 1522; **18**, 219.

**) Nach alledem ist es sehr wahrscheinlich — wie dies schon einmal von Haitinger erwähnt ist — dafs das Dehydracethydrazon kein eigentliches Hydrazon ist, sondern dafs das Phenylhydrazin — ebenso auch Hydroxylamin — analog dem Ammoniak auf Dehydracetsäure wirkt. Das Product wäre also aufzufassen als Anillutidoncarbonsäure



Digitized by Google

wies sich der Phosphor als überflüssig, wohl aber wirkte Jodwasserstoff weitaus besser, als andere Säuren. Die beste Darstellungsmethode des Dimethylpyrons ist folgende: Man erhitzt Dehydracetsäure mit der 10fachen Menge Jodwasserstoff vom spec. Gew. 1,5 $1^1/_2$ Tage im Rohr auf 150 bis 200°. Die Röhren öffnen sich unter starkem Druck und enthalten eine klare gelbe Flüssigkeit. Aus dieser konnte indessen, nach Entfernung des Jods mittelst Quecksilber oder Natriumdisulfit, durch Aether nur eine sehr geringe Menge eines gelben Syrups extrahirt werden. Saure Producte waren also nicht entstanden. Das gebildete neutrale Dimethylpyron geht, wegen seiner aufserordentlichen Leichtlöslichkeit in Wasser, unter diesen Bedingungen so gut wie gar nicht in den Aether; erst wenn man mit festem Kali, welches lediglich aussalzend wirkt, stark übersättigt, wird es durch häufiges (etwa 15 mal) wiederholtes Ausschütteln extrahirt.

Dimethylpyron erhält man aus dem Aetherauszug sofort in wunderschönen, rein weifsen Krystallen vom scharfen Schmelzpunkt 132°. Es ist ungemein leicht löslich in Wasser, ebenso in Alkohol, ziemlich leicht auch in Aether. Schon gegen 80° sublimirt es in langen, prachtvollen weifsen Nadeln unter Bildung kratzender Dämpfe; es siedet bei 248 bis 249° unter 713 mm Druck unzersetzt. Mit Wasserdampf ist es nicht flüchtig. Die wässerige Lösung reagirt neutral, im Munde hinterläfst sie einen bitteren Nachgeschmack. Durch concentrirtes Alkali wird das Dimethylpyron aus der wässerigen Lösung ausgefällt; beim Erhitzen damit wird es langsam angegriffen, wobei Geruch nach Aceton auftritt. Das Pyron reagirt mit Phenylhydrazin weder in alkoholischer, noch in essigsaurer Lösung (verhält sich also wie Pyrokoman *),

*) Ost, Journ. f. prakt. Chem. [2] **29**, 62; Wilde, diese Annalen **197**, 165; Lieben u. Haitinger, Monatshefte **6**, 279.

Digitized by Google

dessen $\alpha\alpha$-Dimethylverbindung es ist). Mit Eisenchlorid entsteht keine Färbung. Zinkstaub und Eisessig sind ohne Einwirkung auf die Substanz. Fehling'sche Lösung wird erst in der Wärme reducirt; Silberlösung erzeugt keinen Niederschlag.

Die Elementaranalyse war durch die grofse Flüchtigkeit der Verbindung sehr erschwert. Es wurde sublimirte Substanz verwendet.

I. 0,1129 g gaben 0,0650 H_2O und 0,2826 CO_2.
II. 0,1499 g „ — „ „ 0,3728 „
III. 0,1307 g „ 0,0752 „ „ 0,3220 „
IV.*) 0,1280 g „ 0,0726 „ „ 0,3150 „

	Berechnet für $C_7H_8O_2$	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	67,74	68,27	67,77	67,18	67,11
H	6,45	6,39	—	6,42	6,30.

Die Ausbeute betrug 60 pC. der Dehydracetsäure oder 71 pC. der Theorie.

Versuche, das Dimethylpyron mittelst Phosphoroxychlorid und -pentachlorid zu chloriren, mifslangen. Es tritt sofort Rothfärbung und beim Erwärmen völlige Verharzung ein, selbst wenn in ätherischer oder benzolischer Verdünnung gearbeitet wird.

Nachdem durch die im folgenden Abschnitt aufgeführten Umsetzungen des Dimethylpyrons mit Sicherheit erwiesen war, dafs es nur sieben Kohlenstoffatome enthält, kein Reductionsproduct der Dehydracetsäure, sondern ein Product der Kohlensäureabspaltung ist, dafs also der Jodwasserstoff nur als Säure gewirkt hatte, gelang es auch, dasselbe mittelst Schwefelsäure aus der Dehydracetsäure zu gewinnen. Die Ausbeute ist indessen lange nicht so gut, wie mit Jodwasserstoffsäure. Ent-

*) Die Substanz hierzu war aus Dimethylpyrondicarbonsäureester gewonnen, vgl. S. 281 u. 282.

Digitized by Google

weder erhitzt man Dehydracetsäure mit der 10 bis 15 fachen Menge Schwefelsäure im Rohr 8 Stunden auf 150° oder, mit noch geringerem Erfolge, im offenen Gefäfs im Oelbad mit einer Mischung von 1 Th. concentrirter und 1 Th. verdünnter Schwefelsäure. Letzterenfalls begann bei 135° die Entwicklung von Kohlensäure, die in Barytwasser geleitet nachgewiesen wurde. Daneben bildete sich stets eine erhebliche Menge Essigsäure durch völlige Spaltung der Dehydracetsäure. Die Isolirung des Dimethylpyrons erfolgte, wie oben angegeben. Verdünnte Schwefelsäure allein oder Salzsäure lieferten überhaupt kein Pyron.

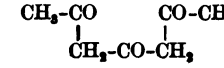
Die verhältnifsmäfsig einfache Darstellung des Dimethylpyrons verleiht dieser neuen Verbindung eine gewisse Wichtigkeit, da sie einer Gruppe angehört, von welcher aufser mehreren Carbonsäuren und ihren nächsten Derivaten, sowie der Grundsubstanz, noch so gut wie keine Abkömmlinge bekannt sind. Dazu kommt, dafs genannte Verbindungen bis jetzt (mit Ausnahme des Dimethylpyrondicarbonsäureesters) synthetisch nicht erhalten werden konnten, sondern dem Pflanzenreich entnommen werden mufsten. Die Auffindung des Dimethylpyrons giebt mir daher zugleich auch Veranlassung zum weiteren Studium dieses wenig erforschten Gebietes.

Da das Dimethylpyron zuerst mit Jodwasserstoff und Phosphor erhalten war, lag von vorn herein die Annahme nicht fern, es habe sich ein Reductionsproduct des Methylacetopyronons, etwa ein äthylirtes Pyron gebildet. Um also Ort und Natur der Seitenketten zu bestimmen, sollte mit Ammoniak zunächst das zugehörige Pyridon, aus diesem durch Destillation mit Zinkstaub das resp. Homologe des Pyridins bereitet werden. Durch Oxydation des letzteren durfte man hoffen, eine bekannte Säure zu erhalten. Es war jedoch unmöglich, das Dimethylpyron auf irgend eine Weise direct, durch Ammoniak oder essigsaures Ammon in ein Pyridon

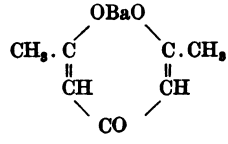
Digitized by Google

überzuführen. Auch in dieser Passivität gegen Ammoniak schliefst sich diese Verbindung eng an das Pyrokoman an. Die Ueberführung in Lutidon gelang erst auf einem, im Folgenden zu beschreibenden Umwege.

II. *Diacetylaceton,*



Sehr bemerkenswerth ist die Wirkung des Barythydrates auf Dimethylpyron. Kocht man dessen wässerige Lösung mit concentrirtem Barytwasser, so bildet sich, sowie das Sieden beginnt, ein hellgelbes, in Wasser unlösliches Salz, welches die ganze Masse fest werden läfst. Man kühlt, filtrirt, wäscht schnell aus und erhält es so frei von Baryumcarbonat. Es enthält dann vier Moleküle Wasser; wird es heifs abfiltrirt und heifs gewaschen, so ist es wasserfrei. Seine Zusammensetzung ist $C_7H_8O_3Ba$ $(+ 4H_2O)$, seine Constitution analog der der „Xanthosalze" der Chelidon- und Komansäure:



0,1827 g Salz verloren über Schwefelsäure 0,0369 Wasser und hinterliefsen geglüht 0,1034 $BaCO_3$.

		Berechnet	Gefunden
Ba	wasserfrei	49,35	49,31
	$+ 4H_2O$	39,25	39,35
H_2O		20,63	20,19.

Sein Verhalten ist dagegen in einem Punkte von dem der Salze der Xanthochelidonsäure wesentlich verschieden. Die letzteren liefern beim Zersetzen mit Säuren die äufserst unbeständige, sofort unter Wasserabgabe in Chelidonsäure übergehende*) Xanthosäure. Nicht so das Xanthobaryumsalz

*) Vgl. Fittig, „Grundrifs der org. Chemie", Aufl. 11, S. 314/315.

Digitized by Google

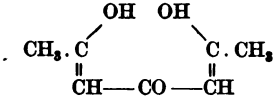
des Dimethylpyrons. Hier ist die freie „Xanthoverbindung" beständiger und zum ersten Mal in krystallisirter Form erhalten worden; Pyron bildet sich nur in ungünstigen Fällen in kleinen Mengen zurück. Löst man das Baryumsalz mit Salzsäure in der Kälte und zieht mit Aether aus, so gewinnt man die neue Verbindung daraus in grofsen glänzenden *farblosen* *) Krystallblättern vom Schmelzpunkt 49°.

Die Analyse ergab die Zusammensetzung $C_7H_{10}O_3$.

0,1232 g verbrannten zu 0,0776 H_2O und 0,2693 CO_2.

	Berechnet	Gefunden
C	59,15	59,57
H	7,04	7,00.

Es liegt also eine Verbindung von Dimethylpyron mit 1 Mol. Wasser vor. Jedenfalls wird sich zunächst die dem Baryumsalz entsprechende Dioxyverbindung:



bilden; da die Verbindung indessen, nach unten folgenden Mittheilungen, *nicht* nur *eine* Ketongruppe enthält, so mufs die hydroxylhaltige Form sich sofort in die stabilere Form eines Triketons $CH_3 . CO . CH_2 . CO . CH_2 . CO . CH_3$, d. i. Diacetylaceton **) umlagern. Dieses erste β-Triketon der Fettreihe ist in Wasser viel schwerer löslich als das Pyron und wird durch Alkali natürlich nicht aus der wässerigen Lösung gefällt, sondern mit gelber Farbe gelöst. In warmem Alkohol und in Aether ist es leicht löslich. Auch in Soda löst es sich. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung tief dunkelroth.

Schon bei längerem Aufbewahren zersetzt sich das Triketon wieder in Wasser und Dimethylpyron, welches an den

*) Die dem Namen Xanthochelidonsäure analog gebildete Bezeichnung ist danach hier allerdings nicht mehr zutreffend.

) Vgl. Notiz, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22, 1570 und Claisen, daselbst **22**, 1009.

Digitized by Google

Gefäfswänden hinauf sublimirt. Schnell tritt dieser Zerfall in der Hitze ein und bei circa 240° destillirt das Dimethylpyron über. — Zinkstaub und Eisessig wirken unter starker Erwärmung auf das Triketon ein. Neutrale Permanganatlösung wird sofort entfärbt. Es zeigt also, im Gegensatze zum Dimethylpyron, ganz den Charakter eines Ketons mit offener Kette.

Das dem Baryumsalz entsprechende *Kupfersalz* $C_7H_8O_3Cu$ wird durch essigsaures Kupfer aus der essigsauren Lösung des Diacetylacetons als laubgrüner, feinkrystallinischer Niederschlag gefällt.

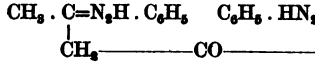
0,2047 g über Schwefelsäure getrocknetes Salz hinterliefsen 0,0803 CuO.

	Berechnet für $C_7H_8O_3Cu$	Gefunden
Cu	31,20	31,31.

Das Salz ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform.

Wie bereits oben angedeutet, verhält sich der Körper $C_7H_{10}O_3$ nicht als dihydroxylirtes Monoketon. Dies wird durch sein Verhalten gegen Phenylhydrazin bewiesen, womit man unter gewöhnlichen Bedingungen ein Dihydrazon erhält.

Diacetylaceton-Diphenylhydrazon,



Wird essigsaures Phenylhydrazin zur essigsauren oder verdünnt alkoholischen Lösung des Triketons gegeben und Wasser zugesetzt, so fällt das Dihydrazon*) ölig aus und wird allmählich fest. Man erreicht letzteres schnell, wenn

---

*) Auch der von Paal und Hoermann (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 3225) aufgefundene Diphenacylacetessigester ein Triketonsäureester, liefert mit Phenylhydrazin blofs ein *Di*hydrazon.

Digitized by Google

man die wässerige Lösung decantirt und das Oel mit etwas Aether übergiefst, worin es recht schwer löslich ist. Man prefst dann die festgewordene Masse auf Thon ab und krystallisirt aus viel Aether um. Hieraus scheiden sich 1 mm lange, goldgelbe, sehr flächenreiche, stark glänzende Prismen ab. Sie schmelzen, rasch erhitzt, bei 142° unter stürmischer Zersetzung. Auf dem Platinblech erwärmt, verpuffen sie heftig. Die Verbindung ist unlöslich in Soda, Ammoniak und Alkali, selbst in der Hitze, sie kann also kein Pyrazolon darstellen. — Die Verbrennung wurde im Bajonnettrohr ausgeführt und ergab nur auf die Formel des Dihydrazons $C_7H_{10}O(N_2H.C_6H_5)_2$ passende Werthe :

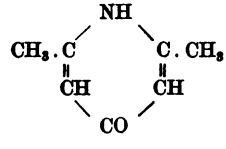
I. 0,1303 g gaben 0,3412 CO_2 und 0,0730 H_2O.

II. 0,1294 g lieferten 21,5 cbcm feuchten Stickstoff bei 21,5° und 712,5 mm Druck.

	Berechnet für $C_{16}H_{22}N_4O$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	70,81	71,37	—
H	6,83	6,21	—
N	17,39	—	17,51.

Ueber Entstehung dieses Dihydrazons aus Dimethylpyroncarbonsäure s. S. 292.

αα'-Lutidon aus Diacetylaceton,



Dampft man Diacetylaceton mit überschüssigem Ammoniak auf dem Wasserbade ein, so geht es quantitativ in Lutidon (2,6-Dimethylpyridon) über, das aus dem Dimethylpyron direct nicht dargestellt werden kann. Dieses Lutidon ist, wie zu erwarten, identisch mit dem von Haitinger*) aufgefundenen

*) Haitinger, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 18, 452.

Digitized by Google

Umwandlungsproduct der Dehydracetsäure durch Ammoniak. Man erhält es durch öfteres Umkrystallisiren aus Wasser, unter Zuhülfenahme von Thierkohle, in grofsen, flächenreichen, monoklinen Säulen, die leicht in Alkohol, ziemlich schwer in Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff und fast unlöslich in Aether sind, aber von warmer Salzsäure leicht aufgenommen werden. Es schmilzt bei 225°, entwickelt beim Kochen mit Kali kein Ammoniak, giebt aber beim Erhitzen mit Zinkstaub in grofser Menge Lutidin.

Zur völligen Identificirung wurde das in Wasser ziemlich schwer lösliche, orangegelbe Platindoppelsalz dargestellt, das in kleinen, aber hübsch ausgebildeten Prismen krystallisirte. Es hatte den Schmelzpunkt 213° *).

0,1316 g hinterliefsen beim Glühen 0,0391 Pt.

	Berechnet für $(C_7H_9NO.HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt	29,62	29,77.

Auch das Pikrat wurde aus der Lösung des Lutidons durch Pikrinsäurezusatz in feinen gelben, ziemlich schwer löslichen Nädelchen erhalten.

Durch diesen Identitätsnachweis sind zugleich indirect die zwei Methylgruppen in der Dehydracetsäure und dem Dimethylpyron nachgewiesen worden.

Die auffallende Beobachtung, dafs das Pyrokoman und sein Homologes, in welchen beiden geschlossene Ringe enthalten sind, nicht mit Ammoniak reagiren, dafs dagegen das entsprechende Derivat mit offener Kette — das Diacetylaceton — und auch solche Pyroncarbonsäuren, welche als Xanthosäuren mit offener Kette existiren können, mit grofser Leichtigkeit in Pyridonderivate übergehen, steht nicht ohne Analogie da. So sehen wir aus Paal's Versuchen, dafs Acetonylaceton und

---

*) Haitinger, a. a. O.

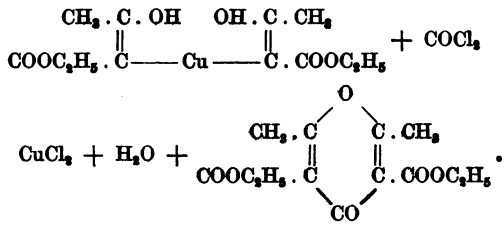
Digitized by Google

Benzophenonaceton durch die Einwirkung von Ammoniak oder Schwefelphosphor ungemein glatt den Pyrrol- bezw. den Thiophenring erzeugen; ferner dafs aus α- und β-Methyllävulinsäure und Schwefelphosphor das m- resp. o-Thioxen gebildet wird. Dagegen ist, sobald einmal der Furfuranring geschlossen ist, der Sauerstoff desselben nicht durch Schwefel resp. die NH-Gruppe zu ersetzen.

Auch gehen nur die offenen d. i. eigentlichen Rhodanketone mit Ammoniak in μ-Amidothiazole über; haben sich aber aus diesen Rhodanacetonen die denselben isomeren, ringförmig geschlossenen Oxythiazole gebildet, so wirkt Ammoniak nicht mehr in genanntem Sinne ein.

III. *2,6-Dimethylpyron aus 2,6-Dimethylpyron-3,5-dicarbonsäurediäthylester.*

Den sichersten Beweis für die Constitution des gefundenen Dimethylpyrons lieferte seine Gewinnung aus Dimethylpyrondicarbonsäureester *). Conrad und Guthzeit hatten diese Verbindung durch Einwirkung von Kohlenoxychlorid auf Kupferacetessigester in Benzollösung erhalten :



Dieser unzweifelhafte Dimethylpyrondicarbonsäureester wurde ursprünglich allerdings in anderer Absicht auf seine

*) Conrad und Guthzeit, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 19. — Kurz nachdem ich das Dimethylpyron auch auf diese Weise erhalten hatte, erfuhr ich auf privatem Wege, dafs Conrad es ebenfalls auf gleiche Art dargestellt hatte. Auf meine vorläufige Notiz hin verfolgte Herr Conrad seine Versuche nicht weiter, wofür ich ihm sehr zu Dank verpflichtet bin.

Digitized by Google

Umsetzungsproducte untersucht. Es sollte womöglich die freie Dicarbonsäure und aus dieser die Monocarbonsäure dargestellt werden, um sie mit Dehydracetsäure zu vergleichen.

Der Dimethylpyrondicarbonsäureester durfte für diesen Zweck nicht mit Alkali verseift werden, da er hierbei total in Aceton, Kohlensäure, Essigsäure und Malonsäure zerfällt*). Es wurde daher $^1/_2$ Stunde mit einem Gemisch von 1 Th. Schwefelsäure und 2 Th. Wasser am Rückflufskühler gekocht. Der Untersuchung der freien Säure wurde ich hierbei jedoch enthoben, denn es war sofort Dimethylpyron entstanden, das durch Alkalischmachen und Ausäthern des Products direct in Krystallen vom Schmelzpunkt 132° erhalten wurde und durchweg mit dem aus Dehydracetsäure bereiteten identisch war**). — Der wieder angesäuerten, gelb gewordenen Lösung entzieht Aether ein wenig, stark sauren, mit Wasser nicht flüchtigen Syrup, der sich mit Eisenchlorid blutroth färbt. Jedenfalls sind nebenher etwas Acetessigester und dessen Spaltungsproducte gebildet worden.

Es zeigte sich also, dafs unter den angegebenen Bedingungen die freie Dicarbonsäure sogleich beide Carboxyle abspaltet, wie es vielen β-Ketonsäuren eigen ist.

IV. *Ueber das sogenannte Dehydracetchlorid* $C_8H_6O_2Cl_2$.

Meine Versuche über diesen von Oppenheim und Precht***) zuerst dargestellten Körper sind noch nicht abgeschlossen und sollen in einer eigenen Arbeit behandelt werden, da, wie ich schon erwähnte, dieses Chlorid jedenfalls kein einfaches Derivat der Dehydracetsäure ist. Indessen mufs hier doch eine kurze Charakteristik dieser Verbindung

*) Conrad und Guthzeit, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 151.

**) Analyse davon s. S. 274.

***) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **9**, 1101.

Digitized by Google

gegeben werden, da sie die Muttersubstanz der im folgenden Abschnitt zu behandelnden, sehr wichtigen Isomeren der Dehydracetsäure darstellt.

Genau wie Oppenheim und Precht stellte ich das Chlorid durch allmählichen Zusatz der berechneten Menge Phosphorpentachlorid zu Dehydracetsäure dar, die mit etwas Phosphoroxychlorid zu einem Brei angerührt worden war. Gegen Ende der heftigen Reaction, im Laufe deren das Gemenge eine rothe, dann schwarzbraune Farbe angenommen hat, erwärmt man ein wenig, läfst dann abkühlen, gieſst den Syrup auf etwas Eis oder Schnee und rührt fleifsig um. Man trägt Sorge, dafs die Temperatur nicht durch die Zersetzung der Phosphorverbindungen zu hoch steige. Kühlt man im richtigen Augenblicke durch Einwerfen von Schnee ab, so erhält man den gröfsten Theil des Chlorids sofort als feste, fast völlig weifse Masse. Ist die Temperatur zu hoch gewesen, das Chlorid also geschmolzen, so erstarrt es langsam und ist mehr oder weniger roth gefärbt. Man filtrirt und zieht die Lösung noch mehrere Male mit Aether aus. Das Chlorid ist darin ziemlich schwer löslich, wird aber aus diesem Aetherauszug sehr schön, fast weifs und völlig brauchbar zu allen Reactionen erhalten. Ganz rein gewinnt man es durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol oder verdünntem Eisessig. Wie schon Oppenheim und Precht angegeben haben, schmilzt es bei 101°, ist nicht unzersetzt destillirbar, dagegen unzersetzt flüchtig mit Wasserdämpfen. Erst bei 200° wandelt Wasser es in Dehydracetsäure zurück. Nach alledem ist es keinenfalls als echtes Säurechlorid mit der Gruppe COCl — als welches es bisher aufgefafst wurde — zu betrachten. Seiner empirischen Zusammensetzung nach, die ich bestätigt fand, unterscheidet es sich von Dehydracetsäure $C_8H_8O_4$ um den Mindergehalt von H_2O_2 und den Mehrgehalt von Cl_2 :

Digitized by Google

$$C_8H_8O_4 + 2\,HCl = 2\,H_2O + C_8H_6O_2Cl_2.$$

Es sind demnach entweder für zwei Hydroxyle zwei Chloratome eingetreten, oder es ist ein Sauerstoffatom durch zwei Atome Chlor substituirt und ein Molekül Wasser gleichzeitig abgespalten worden. Weder den einen, noch den anderen Vorgang vermag unter der Bedingung, dafs die beiden Methylgruppen unverletzt bleiben, eine der vier Formeln für Dehydracetsäure *einfach* zu erklären. Die Frage nach der Constitution dieses Chlorids ist noch offen; nur so viel läfst sich bis jetzt sagen, dafs die zwei Chloratome entweder an ein und demselben Kohlenstoffatom oder an den beiden, mit Methyl verbundenen Kohlenstoffatomen sich befinden. Mit freiem Phenylhydrazin *) gelinde erwärmt, geht das Chlorid nämlich unter heftiger Reaction in eine chlorfreie Hydrazinverbindung über, indem für 2 Cl der Rest = $N_2H.C_6H_5$ eintritt.

Die neue Hydrazinverbindung unterscheidet sich vom Hydrazon der Dehydracetsäure um den Mindergehalt von 1 Mol. H_2O. Sie ist unlöslich in Natronlauge, also kein Pyrazolon; vielleicht ist durch den Rest $N_2H.C_6H_5$ wieder ein Lutidonring geschlossen worden, was bei folgender Vertheilung der Chloratome möglich wäre:

$$\begin{array}{ccc} CH_3.CCl & & ClC.CH_3 \\ \| & & \| \\ \hline & C_4O_2 & \end{array}$$

Man stellt das Hydrazinderivat am besten dar, indem trockenes Chlorid mit der berechneten Menge freien Phenylhydrazins in einem Schälchen ganz schwach erhitzt wird. Plötzlich tritt die Reaction unter starker Wärmeentwicklung und Schäumen ein, worauf die ganze Masse fest wird. Man krystallisirt aus warmem Alkohol um und behandelt die abgeprefste Krystallmenge dann mit Wasser, worin sie nur zum Theil löslich ist. Der lösliche Antheil ist salzsaures Phenylhydrazin,

*) Mit essigsaurem Phenylhydrazin liefert das Chlorid weder in essigsaurer noch alkoholischer Lösung eine Fällung.

Digitized by Google

der unlösliche Theil der Krystalle — das neue Hydrazon — ist auch in Natronlauge und in Salpetersäure unlöslich. Aus viel Aether umkrystallisirt, schmilzt es bei 203° unter Zersetzung. Die Analyse deutete auf die Zusammensetzung $C_8H_6O_2 . N_2HC_6H_5$.

I. 0,1265 g verbrannten zu 0,3247 CO_2 und 0,0634 H_2O.

II. 0,1090 g gaben 11,8 cbcm feuchten Stickstoff bei 16° und 715,2 mm Barometerstand.

III. 0,1664 g gaben 19,3 cbcm feuchten Stickstoff bei 15,2° und 714,1 mm Barometerstand.

	Berechnet für $C_8H_6O_2.N_2HC_6H_5$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	70,00	70,00	—	—
H	5,00	5,53	—	—
N	11,66	—	11,74	11,71.

Die neue Verbindung erwärmt sich mit Zinkstaub und Eisessig und entfärbt Permanganat, giebt aber mit Eisenchlorid keine Färbung.

Das merkwürdige Verhalten des Dehydracetchlorids liefs den Gedanken aufkommen, dasselbe könnte überhaupt nicht der einfachen Molekularformel, sondern vielmehr der doppelten, $C_{16}H_{12}O_4Cl_4$, entsprechen. Eine Molekulargewichtsbestimmung war daher nicht überflüssig. Sie wurde nach Beckmann's Methode durch Messung der Siedepunktserhöhung und zwar in ätherischer Lösung und mit einem in $^1/_{10}$ Grade getheilten Thermometer ausgeführt. Die Siedepunktserhöhungen von 4 verschiedenen Concentrationsgraden der Lösung führten im Mittel zum Mol.-Gew. 195,7; berechnet für $C_8H_6O_2Cl_2 = 205$.

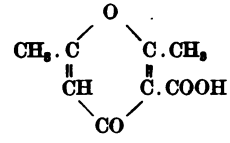
Siedepunkt des Aethers 33,29°.

Substanz	pro 100 g Aether	Sdp.-Erhöhung	M.
0,6863	1,6102	0,18	187,2
0,9900	2,3228	0,25	195,1
1,3247	3,1080	0,33	197,9
1,5205	3,5651	0,37	202,6

Digitized by Google

Demnach liegt also kein complicirtes Molekül, etwa eine chlorirte anhydridartige Bildung aus zwei Molekülen Dehydracetsäure, vor. Jedenfalls mufs das Chlorid in seiner Formel als Mittelglied zwischen Dehydracetsäure, aus der es leicht erhalten werden kann, und ihrer Isomeren, der wahren Dimethylpyroncarbonsäure, von welcher der nächste Abschnitt handelt, gekennzeichnet sein.

V. *Ueber die wahre Dimethylpyroncarbonsäure,*



Unter vielen, zum Theil noch im Gang befindlichen Untersuchungen, denen das Chlorid unterworfen wurde, ist für die vorliegende Arbeit von besonderem Werth das Product der Einwirkung der Schwefelsäure geworden. Hierbei wurde aus dem Dehydracetchlorid, unter Umkehrung seiner empirischen Bildungsgleichung :

$$C_8H_6O_2Cl_2 + 2\,H_2O = 2\,HCl + C_8H_8O_4,$$

nicht wie man erwarten konnte, Dehydracetsäure zurückgebildet, sondern die derselben isomere Dimethylpyroncarbonsäure erhalten.

In der Kälte löst sich das reine Chlorid in concentrirter Schwefelsäure auf und kann daraus durch Wasser unverändert gefällt werden. In der Wärme dagegen beginnt bei 74° (Oelbad) eine starke Salzsäure-Entwicklung. Nach deren Beendigung, bei 90 bis 100°, fällt Wasser aus dem Product nichts mehr aus, ebenso wenig Alkali; es ist also kein Dimethylpyron entstanden. Man setzt zum Reactionsproduct Aether und dann gerade soviel Wasser vorsichtig hinzu, dafs der Aether eine gesonderte Schicht bildet, filtrirt von ausgeschiedenem Humus ab und äthert aus. Sehr langsam nur

Digitized by Google

geht das neugebildete Product in den Aether. Man kann an Zeit sparen, wenn man zuerst Benzol als Extractionsmittel benutzt; allein da dieses auch Verunreinigungen mit aufnimmt, mufs nach dem Abdestilliren desselben der Rückstand nochmals in viel Aether aufgenommen und filtrirt werden. Aus der Aetherlösung erhält man weifse Krystalle, die nach dem Umkrystallisiren aus lauem, aber keinesfalls heifsem Wasser, den unveränderlichen Schmelzpunkt 98,5 bis 99° zeigen. Die Verbindung ist erheblich leichter in Wasser löslich, als Dehydracetsäure und das Chlorid. Die Lösung röthet Lackmus und schmeckt kühlend und sauer. Die Substanz ist chlor- und schwefelfrei. Die Analyse ergab, dafs ein Isomeres der Dehydracetsäure, $C_8H_8O_4$, vorlag.

I. 0,1602 g verbrannten zu 0,3331 CO_2 und 0,0689 H_2O.
II. 0,1575 g „ „ 0,3284 „ „ 0,0634 „
III. 0,1678 g „ „ 0,3513 „

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	57,14	56,77	56,86	57,09
H	4,76	4,74	4,47	—

Die neue Säure ist leicht löslich in Benzol, Chloroform, warmem Alkohol und Eisessig; unlöslich in Ligroïn. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung erst in der Hitze und nicht stark roth. Basen gegenüber verhält sich die Verbindung als wohl charakterisirte einbasische Säure und löst sich nicht nur in verdünntem Alkali, sondern auch in Sodalösung unter Austreibung der Kohlensäure.

Ueber die Leitungsfähigkeit der Säure in Lösung verdanke ich Herrn Prof. Ostwald folgende Angaben, die auf Messungen von Herrn Dr. Magnanini beruhen:

v	μv	100 m	100 k	
43,23	43,17	10,22	0,0392	Mittel
86,5	59,86	17,01	0,0403	K = 0,0385
173,0	80,36	22,76	0,0385	
346,0	104,2	29,5	0,0359.	

Digitized by Google

„Wie vorauszusehen war, ist die Säure ziemlich gut leitend; sie ist unvergleichlich stärker als Dehydracetsäure, kommt aber der Isodehydracetsäure nicht gleich, deren Constante doch noch circa 15 Mal gröfser ist. Es rührt dies wohl daher, dafs in dieser letzteren das C–COOH mit einem Sauerstoffatom in unmittelbarer Bindung steht, während in der neuen Säure beiderseits C-Atome am Carboxyl liegen."

Im Vergleich zu Dehydracetsäure leitet die neue Säure 73 Mal besser, erreicht allerdings nicht die Stärke der Salicylsäure, wie man glaubte voraussehen zu dürfen, ist aber 6 Mal stärker als Benzoësäure und daher jedenfalls eine *echte Monocarbonsäure*. Zu demselben Resultate führt die Titration der Säure in warmer wässeriger Lösung mit Zehntelnormal-Natronlauge und Lackmus als Indicator.

0,4016 g erforderten 23,9 cbcm $^1/_{10}$-Normal-Natronlauge zur Neutralisation. Es berechnen sich zur Bildung von $C_8H_7O_4Na$: 23,87 cbcm $^1/_{10}$-Normal-NaOH.

Die Säure ist also auch hiernach einbasisch. — Zur Charakteristik derselben wurden noch einige Salze untersucht.

Das *Natriumsalz*, $C_8H_7O_4Na + 1\,H_2O$, wurde erhalten, indem die auf obige Weise bereitete neutrale Lösung bis zur Bildung einer Salzhaut eingedampft, und nach dem Erkalten der Krystallanschufs abgepreſst wurde. Das Salz ist sehr leicht löslich und bildet feine, atlasglänzende Kryställchen.

0,1977 g bei 100° getrocknetes Salz — bei 120° fand schon Zersetzung statt — hinterliefsen beim Glühen 0,0505 Na_2CO_3.

	Berechnet für		Gefunden
	$C_8H_7O_4Na$	$C_8H_7O_4Na + H_2O$	
Na	12,11	11,05	11,07.

Ammoniumsalz. — Die Säure löst sich leicht in Ammoniak und beim Verdunsten der Lösung hinterbleibt eine weifse, leicht lösliche Krystallmasse, die mit Salzsäure keine Kohlensäure, aber auf Zusatz von Alkali Ammoniak entwickelt. Es liegt also ein Ammonsalz vor und hierdurch unterscheidet sich die neue Säure wiederum von der Dehydracetsäure.

Digitized by Google

Ueberläfst man dies Salz im Exsiccator über Schwefelsäure sich selbst, so constatirt die Waage eine allmähliche Abnahme seines Gewichtes. Wenn dies constant geworden, hat man in dem Rückstande kein Ammonsalz mehr vor sich, denn Alkali entwickelt kein Ammoniak. Trotzdem enthält er Stickstoff, wie eine qualitative Probe und eine Stickstoffbestimmung (7,50 pC. N) ergab, so dafs wahrscheinlich ein Lutidonderivat entstanden war; doch wurde dasselbe nicht näher untersucht.

Calciumsalz. — Durch Neutralisiren der Säure mit kohlensaurem Kalk bei ganz gelinder Wärme bereitet, krystallisirte es aus der im Vacuum eingeengten Lösung nicht gut.

Silbersalz. — Aus der einigermafsen concentrirten Lösung des Kalksalzes fällt Silbernitrat ein Silbersalz als käsige Masse aus, welche lichtempfindlich ist und sich aus Wasser nicht ohne Zersetzung umkrystallisiren läfst. War die Lösung andererseits zu verdünnt, so fällt Silbernitrat gar nichts aus; es ist dann aber auch nicht möglich, durch Eindampfen, auch im Vacuum bei Lichtabschlufs, ein unzersetztes Salz zu erhalten. Nur bei einem ganz bestimmten Concentrationsgrad der Kalksalzlösung, von dem man sich durch Proben zu überzeugen hat, wird nach einigen Augenblicken ein Silbersalz in Form glänzender Krystallflitter gefällt. Dieses nun ist recht beständig gegen Licht, zumal wenn es schnell abfiltrirt und mit Alkohol und Aether gewaschen wird.

Die Analyse ergab, dafs man es mit einer sehr charakteristischen Verbindung zu thun hat. Da das Salz explosiv war, wurde im geschlossenen Rohr verbrannt.

I. 0,1474 g einige Stunden im Exsiccator getrocknet, lieferten beim Verbrennen 0,0231 H_2O und 0,1155 CO_2.

II. 0,1754 g gaben 0,0280 H_2O und 0,1408 CO_2.

III. 0,1157 g Salz, in Wasser gelöst und mit NH_4Cl gefällt, lieferten 0,0740 AgCl.

Digitized by Google

	Gefunden		
	I.	II.	III.
C	21,37	21,89	—
H	1,76	1,76	—
Ag	—	—	48,14.

Diese Zahlen führten zunächst scheinbar auf die Formel $C_8H_8Ag_2O_8$, welche 21,43 pC. C, 1,78 pC. H und 48,21 pC. Ag erfordert. Aber die Constitution dieses Silbersalzes blieb räthselhaft, bis sich zeigte, dafs es Stickstoff enthielt. Nun war klar, dafs nicht ein Salz $C_8H_8Ag_2O_8$, sondern ein Doppelsalz ($C_8H_7O_4Ag + AgNO_3$) vorlag und eine Stickstoffbestimmung bestätigte dies.

IV. 0,2426 g lieferten 6,8 cbcm feuchten Stickstoff bei 13,2° und 737 mm Druck.

	Berechnet für $C_8H_7O_4Ag + AgNO_3$	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	21,57	21,37	21,89	—	—
H	1,57	1,76	1,76	—	—
N	3,14	—	—	—	3,18
Ag	48,53	—	—	48,14	—

Betreffs der Fällungen mit anderen Metallsalzen verweise ich auf die angehängte Vergleichstabelle der drei isomeren Säuren $C_8H_8O_4$ (S. 296); über den Kupferniederschlag S. 291.

Wie bisher die Monobasicität der Säure $C_8H_8O_4$ festgestellt ist, so beweist eine Reihe anderer Reactionen, dafs sie die wahre 2,6-Dimethylpyron-3-carbonsäure darstellt. Als solche zerfällt sie überaus leicht und im Gegensatz zu Dehydracetsäure direct gemäfs der Gleichung:

$$C_8H_8O_4 = CO_2 + C_7H_8O_2$$

in Kohlensäure und Dimethylpyron.

a) *Verhalten bei höherer Temperatur.*

Erhitzt man die Säure im Destillirkölbchen, so entweichen reichliche Mengen von Kohlendioxyd, bei 240° geht die ganze Masse bis auf einen geringen Kohlenrückstand über und liefert

Digitized by Google

ein gelb gefärbtes, leicht erstarrendes krystallinisches Product, welches, durch Abpressen auf Thonplatten von anhängendem Oel befreit, weifs erhalten wurde. Es zeigte dann den Schmelzpunkt 132°, lieferte beim Kochen mit Barytwasser ein schwerlösliches, gelbes Salz, sublimirte sehr leicht in glänzenden, breiten Nadeln, färbte sich nicht mit Eisenchlorid, war ungemein löslich in Wasser und wurde durch starkes Alkali daraus abgeschieden, reagirte neutral; kurz, es zeigte alle Eigenschaften des Dimethylpyrons.

b) *Das Verhalten beim Kochen mit Wasser*

zeigt noch deutlicher, wie lose die Säure ihr Carboxyl gebunden enthält. Bei der Destillation mit Wasserdampf geht allerdings ein Theil unzersetzt, aber schwierig, über; ein anderer Theil wandelt sich jedoch unter Kohlensäureverlust in Dimethylpyron um. Dasselbe kann nach Alkalischmachen des Destillationsrückstandes ausgeäthert und an seinen charakteristischen Eigenschaften leicht erkannt werden.

c) *Das Verhalten gegen Kupferacetat*

lehrt endlich, dafs die Säure unter gewissen Umständen sogar schon bei gewöhnlicher Temperatur Kohlensäure abspaltet. Wie aus der Tabelle am Schlufs hervorgeht, erzeugt Kupfersulfatlösung in der neutralen Lösung des Natriumsalzes der Säure keinen Niederschlag. Setzt man aber essigsaures Kupfer zur Lösung des Kalksalzes, so bleibt die Flüssigkeit zwar zunächst klar, nach einiger Zeit aber fällt ein grüner, kleinkrystallinischer Niederschlag aus, in welchem der Kupfergehalt bestimmt wurde.

0,1148 g hinterliefsen beim Glühen 0,0453 CuO.

	Berechnet für		Gefunden
	$(C_8H_7O_4)_2Cu$	$C_7H_8O_3Cu$	
Cu	15,86	31,20	31,53.

Digitized by Google

Demnach ist der Niederschlag nicht das Kupfersalz der Säure sondern augenscheinlich — wie auch aus seinem Aussehen deutlich hervorging — das des Diacetylacetons, durch Kohlensäureabspaltung und Wasseraufnahme aus Dimethylpyroncarbonsäure entstanden.

d) *Verhalten gegen concentrirtes Barytwasser.*

Da die Dehydracetsäure durch Baryt leicht vollständig zersetzt wird, so war es von Interesse auch das Verhalten der Dimethylpyroncarbonsäure gegen das gleiche Reagens zu untersuchen. — Kocht man eine Lösung der Säure einige Zeit mit überschüssigem, concentrirtem Barytwasser am Rückflufskühler unter Abschlufs der atmosphärischen Luft, so scheidet die klare Flüssigkeit nach einiger Zeit plötzlich einen dicken Niederschlag von Baryumcarbonat ab, hervorgerufen durch Kohlensäureabspaltung aus der Säure. Destillirt man dann einen Theil der Lösung ab, so läfst sich im Destillat durch den Geruch und die Jodoformreaction leicht Aceton nachweisen. Wird dann der Destillationsrückstand mit Phosphorsäure angesäuert und wieder destillirt, so geht Essigsäure mit dem Wasser über, die durch Titriren mit Alkali bestimmt und mittelst der Kakodylreaction erkannt wurde. Die neue Säure liefert also mit Barythydrat dieselben Zerfallsproducte Aceton, Kohlensäure und Essigsäure, wie die Dehydracetsäure.

e) *Verhalten gegen Phenylhydrazin.*

Essigsaures Phenylhydrazin erzeugt in der Lösung der Säure schon in der Kälte eine ölige Fällung, die nicht weiter studirt wurde.

Uebergiefst man feste Säure mit einer, 2 Mol. entsprechenden Menge freien Phenylhydrazins, so erfolgt nach einiger Zeit unter Aufschäumen eine äufserst heftige Reaction,

Digitized by Google

die sofort eintritt, wenn man einen Augenblick erwärmt. Hierbei bildet sich eine weifse, feste Masse, aus welcher sich drei Verbindungen isoliren lassen. In geringer Menge war zunächst das einfache *Phenylhydrazinsalz* der Säure entstanden, welches zurückbleibt, wenn man das Reactionsproduct in Aether aufnimmt. Es ist löslich in Wasser, schmilzt bei 179° unter Zersetzung und giebt beim Erwärmen mit Kali Phenylhydrazin ab.

Von den beiden anderen Verbindungen entstand bei einigen Versuchen die erste, bei anderen die zweite in vorherrschender Menge, ohne dafs es mir geglückt wäre, die Ursachen dieser Ungleichmäfsigkeit aufzufinden oder auch die eine Verbindung in die andere überzuführen. — Aus der ätherischen Lösung hinterbleibt nämlich beim Verdunsten das eine Mal eine *weifse,* das andere Mal eine *gelbe* Krystallmasse. Saugt man die weifse Masse ab und wäscht mit Aether nach, so setzt dies Filtrat die gelben Krystalle ab.

Die *gelbe* Verbindung ist explosiv, schmilzt schnell erhitzt unter stürmischer Zersetzung bei 142°, ist unlöslich in Alkali und erweist sich hiernach sowie auch durch die Stickstoffbestimmung als identisch mit dem Seite 278 angeführten Diacetylacetondiphenylhydrazon $C_7H_{10}O(N_2H.C_6H_5)_2$.

I. 0,1521 g gaben 23,4 cbcm feuchten Stickstoff bei 12,3° und 720 mm Barometerstand.

II. 0,1404 g gaben 22,5 cbcm feuchten Stickstoff bei 17,2° und 719 mm Barometerstand.

	Berechnet für $C_7H_{10}O(N_2HC_6H_5)_2$	Gefunden	
		I.	II.
N	17,39	17,15	17,44.

Die *weifse* Verbindung ist nicht explosiv, unlöslich selbst in heifser Natronlauge, ziemlich schwerlöslich in Aether, wird schon bei 130° weich und schmilzt bei 140 bis 142°.

Digitized by Google

Die Analyse erwies, dafs diese Substanz ein Molekül Wasser weniger enthält, als das Dihydrazon des Diacetylacetons.

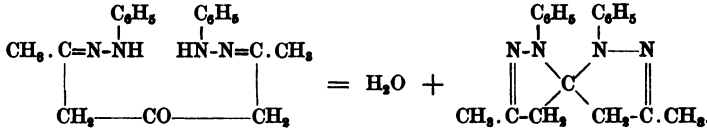
I. 0,1528 g, exsiccatortrocken, lieferten 0,1056 H_2O und 0,4166 CO_2.

II. 0,1403 g gaben 23,1 cbcm feuchten Stickstoff bei 11° und 730,5 mm Druck.

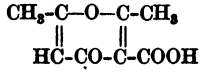
III. 0,1358 g gaben 22,9 cbcm feuchten Stickstoff bei 12,5° und 738,5 mm Druck.

	Berechnet für $C_7H_8(N_2HC_6H_5)_2$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	75,00	74,35	—	—
H	6,58	7,65	—	—
N	18,42	—	18,73	19,14?

Es liegt am nächsten, sich diese Verbindung durch Wasserabspaltung aus dem gelben Dihydrazon entstanden zu denken.



Jedenfalls, wie dem auch sei, sind diese beiden Verbindungen ebenfalls unter Kohlensäureabspaltung aus der isomeren Säure entstanden. Diese ist nach alledem also Dimethylpyroncarbonsäure:



Es existiren also jetzt drei verschiedene Säuren $C_8H_8O_4$, welche alle direct oder indirect durch Condensation aus zwei Molekülen Acetessigester gebildet werden: Dehydracetsäure, Isodehydracetsäure und Dimethylpyroncarbonsäure, deren Eigenschaften in folgender Tabelle zusammengestellt werden.

Digitized by Google

Vergleichende Tabelle über

		Dehydracetsäure	αα-Dimethylpyroncarbonsäure	Isodehydracetsäure
	Constitution	$CH_3.C(=CH-CO-CH.CO.CH_3)-O-CO$	$CH_3.C(=CH-CO-C.COOH)-O-C.CH_3$	$CH_3.C(=CH-C(CH_3)=C.COOH)-O-CO$
	Schmelzpunkt	108,5 bis 109°	98,5°	155°
	K =	0,00053	0,0385	0,523
	Verhalten i. d. Hitze	destillirt unzersetzt	zerfällt in CO_2 + Dimethylpyron	sublimirt. Bei 200 bis 245° Zerfall in CO_2 + Oxymesitencarbonsäure-anhydrid $C_7H_{10}O_2$
Verhalten gegen Löslichkeit	in Wasser	schwer in kaltem, leichter in heifsem	leichtlösl. in heifsem Wasser	sehr leichtlösl. in heifsem Wasser
	in Aether	leichtlöslich	nicht sehr leicht	leichtlöslich
	Barytwasser	Zerfallen in CO_2 + Aceton + Essigsäure		Zerfall in CO_2 + Mesityloxyd + Oxymesitencarbonsäure
	conc. Säuren	Zerfallen in CO_2 + schwierig	Dimethylpyron leicht	Zerfall in CO_2 + Lacton $C_7H_{10}O_2$
	Phenylhydrazin	bildet das Hydrazon $C_8H_8O_3.N_2HC_6H_5$, löslich in Säure, Schmp. 207°	liefert Diacetylacetondihydrazon $C_7H_{10}O(N_2HC_6H_5)_2$ Schmp. 142°	—
	Ammoniak	giebt Lutidonverbindungen	giebt Salz u. Lutidonverbindungen	—
	NH_4-salz	nicht darstellbar	leichtlöslich	subl. 150°, Schmp. 190°
	Na-salz	$2H_2O$, lange leichtlösl. Nadeln	$1H_2O$? leichtlösl. atlasglänzende Blättchen	wasserfrei, sehr leicht löslich

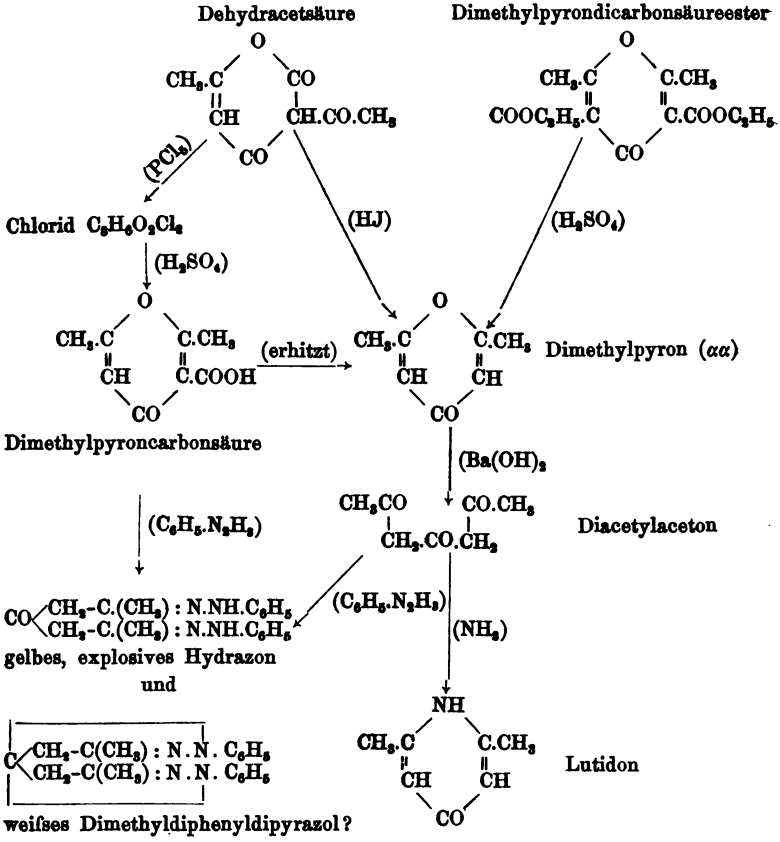
Digitized by Google

Vergleichende Tabelle über

	Dehydracetsäure	$\alpha\alpha$-Dimethylpyroncarbonsäure	Isodehydracetsäure
Aus Na-salzlösung fällt			
$CaCl_2$	keine Fällg., rhomb. Säulen. Beim Kochen weifser krystalli. Ndrschl.	keine Fällung	—
$BaCl_2$	$2H_2O$. Tafeln, schwerlösl. weifse Fällung	geringe Trübung	leichtlöslich, wasserfrei
$MgSO_4$	krystall. schwerlösl. weifse Fällg.	—	$2^1/_2$ bis $3H_2O$
$AgNO_3$	beständig, lösliche Nadeln, zuerst Gallerte	in heifsem H_2O leichtlösliches Doppelsalz $C_8H_7O_4Ag + AgNO_3$, ziemlich beständig	$4C_8H_7O_4Ag + 3C_8H_8O_4$ lange leichtlösliche Nadeln; $6C_8H_7O_4Ag + 1C_8H_8O_4$ zersetzliche Nadeln
$PbAc_2$	weifs, krystallinische Fällung, zieml. löslich	geringe Trübung	weifs, krystallinisch Niederschlag, löslich in heifsem Wasser
$SnCl_2$	weifsflock. Ndschl. z. Th. löslich in Wasser, woraus federförmig	—	keine Fällung
$ZnSO_4$	$2H_2O$, weifsxllinisch, sehr schwerlösl. Fällung	keine Fällung	„
$MnSO_4$	gelbe, krystallinische Fällung	„	„
$NiSO_4$	grasgrüne krystallinische Fällung	„	„
$CuSO_4$	hellblaugrüne Fällung, i. d. Hitze hellviolett	grasgrünen Niederschlag, unlöslich in der Wärme	$1H_2O$, hellgrün, schwerlöslicher Niederschlag.
$HgCl_2$	dichter weifser Niederschlag unlöslich in heifsem H_2O	allmählich fallender, weifser, opalisirender Ndrschl., lösl. in heifs. H_2O	—

Digitized by Google

Zum Schluſs seien die Uebergänge der in meiner Arbeit behandelten Verbindungen in einander in einem übersichtlichen Schema dargestellt :



Im Anschluſs an vorliegende Arbeit untersuche ich gegenwärtig die der Dehydracetsäure völlig analoge Dehydrobenzoylessigsäure. Das $\alpha\alpha$-Diphenylpyron ist aus derselben schon gewonnen worden. — Ich beabsichtige dasselbe auch aus Benzoylessigester und Phosgen darzustellen.

Ferner sind Versuche im Gang, aus Oxalessigester und Phosgen einen Pyrontetracarbonsäureester und weiterhin die Chelidonsäure synthetisch darzustellen.

Digitized by Google

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium von Prof. Johannes Wislicenus in Leipzig.

(Eingelaufen am 13. März 1890.)

106. Ueber Campherylmalonsäureester;

von *Hugo Winzer.*

Phtalyldichlorür oder auch Phtalsäureanhydrid setzt sich nach J. Wislicenus*) mit Natriummalonsäureester zu drei verschiedenen Producten um:

Phtalylmalonsäureester, $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C{=}C(CO.OC_2H_5)_2\\ \\ CO\end{matrix}\right\rangle O$,

Phtalyldimalonsäureester, $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH(CO.OC_2H_5)_2\\ \diagup\\ C{-}CH(CO.OC_2H_5)_2\\ \\ CO\end{matrix}\right\rangle O$

und Phtaloxyldimalonsäureester, $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C{=}C(CO.OC_2H_5)_2\\ \\ C{=}C(CO.OC_2H_5)_2\end{matrix}\right\rangle O$

um, während mit Natracetessigester bisher nur eine dem ersteren entsprechende Verbindung

Phtalylacetessigester, $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO.CH_3\\ |\\ C{=}C.CO.OC_2H_5,\\ \\ CO\end{matrix}\right\rangle O$

erhalten werden konnte.

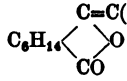
Es durfte erwartet werden, dafs dem Phtalyldichlorür ähnliche Chloride zweibasischer Säuren sich ähnlich verhalten würden, und wurde mir daher von Herrn Professor Dr. J. Wislicenus die Untersuchung der Reaction zwischen *Campheryldichlorür* oder *Camphersäureanhydrid* und Natriummalonsäureester aufgetragen.

*) Diese Annalen **242**, 43.

Digitized by Google

Campherylmalonsäureester.

Bei der Zersetzung des Natriummalonsäureesters mit Campherylchlorid oder Camphersäureanhydrid konnte ich nur ein einziges Product, den *Campherylmalonsäureester* :



isoliren.

Das dazu erforderliche *Camphersäureanhydrid* wurde nach der Methode von Anschütz*) durch Kochen von Camphersäure mit dem $1^1/_2$fachen Gewichte Chloracetyl bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung, Abdestilliren des Ueberschusses von Chloracetyl und Umkrystallisiren aus heifsem Benzol in Prismen von 216 bis 217° Schmp. gewonnen, das Campherylchlorid dann aus dem Anhydrid mit 1 Mol. Phosphorpentachlorid bereitet. Nach etwa zweitägigem Erhitzen wurde das gebildete Phosphoroxychlorid im Vacuum aus dem Wasserbade abdestillirt und der letzte Rest durch einen trocknen Luftstrom abgesogen.

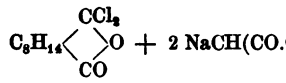
Die Einwirkung beider auf Natriummalonsäureester geschah in derselben Weise wie Wislicenus sie vorgenommen hatte. Es wurde zuerst durch Einwirkung dünnen Natriumdrahtes auf die Lösung von Malonsäureester in Aether, oder wie sich für meine Aufgabe als zweckmäfsiger heraustellte, in Benzol, ein Brei von Natriummalonsäureester dargestellt und in diesen die erforderliche Menge von Campheryldichlorür hinzugesetzt oder der Brei in kleinen Portionen zu einer siedenden Lösung von Camphersäureanhydrid gegeben.

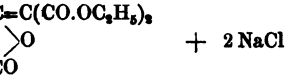
Ohne dafs je eine intensive Gelbfärbung eintritt, finden die Umsetzungen

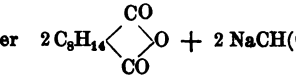
---

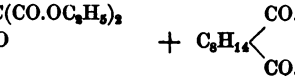
*) Diese Annalen **226**, 1.

Digitized by Google









statt. Zu möglichster Vollendung der Reaction mufs ziemlich lange gekocht werden, ohne dafs man je ein von Camphersäureanhydrid freies Product erzielt. Zuletzt wird das Lösungsmittel aus dem Wasserbade möglichst abdestillirt und der Rückstand behufs Lösung der Natriumverbindungen mit Wasser behandelt. Letzteres läfst ein hellbräunlich gefärbtes Oel ungelöst, welches bei längerem Stehen reichliche Krystallisationen ausscheidet. Die ölige Mutterlauge besteht aus Malonsäureester, welcher noch gewisse Mengen des Productes gelöst enthält. Er kann im Vacuum aus dem Oelbade abdestillirt werden, worauf der Rückstand vollkommen erstarrt.

Aus Aether läfst sich der feste Körper in prachtvoll ausgebildeten Krystallen, die bis zur Ausscheidung der letzten Antheile dieselben bleiben, erhalten. Leider jedoch konnte ich auf diesem Wege kein Product von constantem Schmelzpunkte gewinnen. Nur bei sehr häufig wiederholtem, mit grofsen Verlusten verbundenem Umkrystallisiren aus Aethyl- oder besser noch aus Methylalkohol gelang es des reinen, bei 84° schmelzenden Körpers habhaft zu werden. Als ich erkannt hatte, dafs die hartnäckig anhaftende Verunreinigung aus Camphersäureanhydrid bestand, kam ich bedeutend schneller und vortheilhafter dadurch zum Ziele, dafs ich das auf das feinste gepulverte Rohproduct mit öfters erneuerter verdünnter Sodalösung längere Zeit unter Durcheinanderreiben

Digitized by Google

im Mörser stehen liefs. Einmaliges Umkrystallisiren aus Aether liefert dann die Verbindung sofort rein.

Die Ausbeute beträgt bei vorsichtigem Operiren etwa 70 pC. der berechneten.

Die Analyse führte zur Formel des *Campherylmalonsäureesters.*

1. 0,2013 g Substanz gaben 0,4650 CO_2 und 0,1380 H_2O.
2. 0,2007 g „ „ 0,4630 „ „ 0,1324 „
3. 0,1973 g „ „ 0,4553 „ „ 0,1368 „

	Berechnet	Gefunden		
		1.	2.	3.
C_{17}	62,96	63,00	62,92	62,94
H_{24}	7,41	7,62	7,38	7,70
O_6	29,63	—	—	—
	100,00.			

Der *Campherylmalonsäureester* besitzt ein ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen. Die wasserklaren, stark glänzenden, spröden Krystalle sehen aus als gehörten sie dem rhombischen Systeme an. Der Schmelzpunkt liegt bei 82°. Unter einem Drucke von 40 mm siedet der Ester bei 274° (corrig. 284°) ohne Zersetzung, bei gewöhnlichem Luftdrucke etwas oberhalb 360° unter geringem Zerfall. Er ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Chloroform, Aceton, Schwefelkohlenstoff und Eisessig, wird von Ligroïn nur in der Hitze in nennenswerthem Betrage aufgenommen, von Wasser gar nicht gelöst. Er ist, wie schon erwähnt, das einzige auffindbare Product der Reaction.

Reduction des Campherylmalonsäureesters.

Phtalylmalonsäureester wird durch Eisessigsäure und Zink nach Wislicenus leicht reducirt. Auf Campherylmalonsäureester sind beide ohne bemerkbare Wirkung, so dafs man auch nach tagelangem Erwärmen den Ester fast seiner ganzen Menge nach unverändert wieder erhält. Bei dem Versuche, die

Digitized by Google

Reduction in alkoholischer Lösung durch Natriumamalgam durchzuführen, tritt vollkommene Spaltung ein, und nur bei Anwendung freier Säure gelangt man zum Ziele.

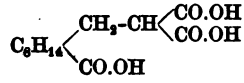
Es wurde zu diesem Zwecke der Campherylmalonsäureester in wässerigem Alkohol gelöst, die Flüssigkeit durch Einstellen in eine Kältemischung abgekühlt, festes Natriumamalgam zugegeben und durch steten Zusatz geringer Schwefelsäuremengen die Flüssigkeit immer schwach sauer gehalten. Die Reaction wurde durch Umschütteln beschleunigt. Nach zwei Tagen waren so zur Lösung von je 10 g des Esters 300 g Natriumamalgam gefügt worden. Die alkoholische wässerige Lösung wurde nun von dem Glaubersalzschlamm abgesogen und auf dem Wasserbade verdampft. Schliefslich schied sich in der immer wasserreicher werdenden Flüssigkeit ein gelbliches, stark sauer reagirendes Oel ab, welches nicht zum Krystallisiren zu bringen war und durch Natronlauge leicht zu neutralem Salze gelöst werden konnte. Die meisten Schwermetallsalze gaben damit Niederschläge. So entstand ein solcher z. B. auch durch Kupfersulfat, in der darüberstehenden grün gefärbten Flüssigkeit jedoch war noch ein organisch saures Kupfersalz gelöst.

Die vom Kupferniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit liefs beim Ansäuern einen gelblichen krystallinischen Niederschlag fallen, der beim Auskochen mit etwas Wasser leicht entfärbt wurde. Er löste sich reichlich in heifsem Alkohol und schied sich nach Zusatz von so viel Benzol, dafs eben noch keine bleibende Trübung entstand, beim Erkalten in krystallinischen Krusten ab. Der Schmelzpunkt liefs sich auch durch öfter wiederholtes Umkrystallisiren nicht über 178° (corrigirt 182°) erhöhen. Beim Schmelzen entwickelt die Säure reichlich Kohlensäure. In Aether und Alkohol, etwas auch in heifsem Wasser, ist sie löslich, äufserst schwer in kaltem Wasser und Benzol. Ihre neutralen Alkalisalzlösungen werden durch Silber-,

Digitized by Google

Blei-, Ferri- und Mercurosalzlösungen gefällt, nicht aber durch Kupfer-, Ferro-, Zink- und Baryumsalze.

Die Analyse ergab Werthe, welche zur Formel der dreibasischen *Hydrocampherylmalonsäure*:



führen.

I. 0,1456 g gaben 0,3074 CO_2 und 0,0968 H_2O.
II. 0,1423 g „ 0,2994 „ „ 0,0985 „

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
C_{12}	57,35	57,58	57,42
H_{20}	7,35	7,39	7,69
O_6	35,30	—	—
	100,00.		

Erhitzt man die *Hydrocampherylmalonsäure* bis zum Aufhören der Kohlensäureentwickelung, so spaltet sie 1 Mol. Kohlensäure ab und geht in

Hydrocampherylessigsäure, $C_8H_{14}\langle\begin{matrix}CH_2\,.\,CH_2\,.\,CO\,.\,OH\\CO\,.\,OH\end{matrix}$,

über, welche aus heifsem Wasser in farblosen, bei 141 bis 142° (corrigirt 143 bis 144°) schmelzenden Blättchen krystallisirt. Sie ist in Aether, Alkohol und Benzol leicht löslich. Ihr Natriumsalz wird auch durch Kupfervitriol gefällt.

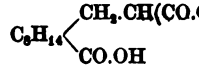
I. 0,1202 g Substanz gaben 0,2767 CO_2 und 0,0974 H_2O.
II. 0,1351 g „ „ 0,3106 „ „ 0,1085 „

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
C_{12}	63,16	62,78	62,75
H_{20}	8,77	9,00	8,92
O_4	28,07	—	—
	100,00.		

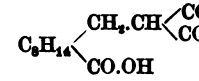
Weitaus die Hauptmenge des Reductionsproductes des Campherylmalonsäureesters steckt in dem aus der Lösung des

Digitized by Google

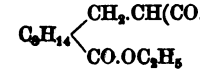
Natriumsalzes gefällten Kupfersalze. Durch Salzsäure wird dasselbe unter Abscheidung einer *öligen* Säure zersetzt, aus welcher sich keine krystallisirbare Verbindung isoliren läfst. Die Elementaranalyse ergab Zahlen, welche den für eine Estersäure :



berechneten zwar einigermafsen nahe kamen, aber doch nicht genügend stimmten, um deren Vorhandensein zu beweisen. Der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt waren nämlich niedriger als zu erwarten war, so dafs es schien, als sei mit jener noch eine andere von der Formel :



gemischt. War dies der Fall, so müfste sich aus dem Gemenge der dreibasische Ester :



durch Vermittelung des Silbersalzes darstellen lassen.

Die ölige Säure wurde zu diesem Zwecke wieder in das neutrale Natriumsalz übergeführt, dessen Lösung mit Silbernitrat ausgefällt, das Silbersalz gesammelt, ausgewaschen, im Vacuum getrocknet und mit einem Ueberschusse von Jodäthyl übergossen. Die Einwirkung geht schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich und wird durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade vollendet. Das vom Jodsilber abfiltrirte Liquidum wurde durch Abdestilliren auf dem Wasserbade von Jodäthyl befreit und dann im luftverdünnten Raume destillirt. Unter einem Drucke von 80 mm gingen zwischen 250 und 260° reichliche Mengen eines farblosen Oeles über, während nicht unbeträchtliche Quantitäten eines braunen

Digitized by Google

Harzes zurückbleiben. Das Destillat wurde unter demselben Drucke mehrmals rectificirt und ging zum grofsen Theile von 253 bis 255° (corrigirt 262 bis 264°) als farblose dicke, in Wasser unlösliche Flüssigkeit über, welche im Exsiccator nicht an Gewicht verliert. Die Elementaranalyse ergab, dafs in der That der erwartete *Hydrocampheryl-malonsäureester :*

$$C_8H_{14}\begin{cases}CH_2.CH(CO.OC_2H_5)_2\\CO.OC_2H_5\end{cases}$$

vorlag.

I. 0,1689 g Substanz gaben 0,3965 CO_2 und 0,1440 H_2O.
II. 0,1719 g „ „ 0,4032 „ „ 0,1447 „

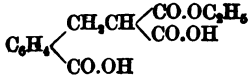
	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
C_{19}	64,04	64,02	63,97
H_{32}	9,00	9,47	9,36
O_6	26,96	—	—
	100,00.		

Ein zweites Product destillirte schon vorher und kochte dann bei gewöhnlichem Drucke bei 270 bis 271°. Von ihm wird später gelegentlich der Spaltungsproducte des Campheryl-malonsäureesters ausführlich die Rede sein.

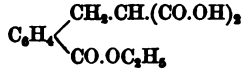
Als die absolut alkoholische Lösung des Hydrocampheryl-malonsäureesters mit einer eben solchen von überschüssigem Natriumäthylat versetzt und sich selbst überlassen wurde, schied sich mit der Zeit ein weifses krystallinisches Natrium-salz aus, dessen wässerige Lösung auf Salzsäurezusatz eine farblose krystallinische Säure fallen liefs. In kaltem Wasser schwer löslich, konnte sie aus heifsem umkrystallisirt werden. Sie bildete farblose Nädelchen, zu Rosetten gruppirte Blättchen aber, wenn die ätherische Lösung bis zu eben beginnender Trübung mit Ligroïn versetzt wurde und einige Zeit stehen blieb.

Digitized by Google

Der Schmelzpunkt der reinen Säure lag bei 136 bis 138° (corrigirt 138 bis 140°). Dicht oberhalb dieser Temperatur entwickelt sie Kohlensäure. Die Elementaranalyse ergab, dafs der *Monoäthylester der Hydrocampherylmalonsäure* :



oder wahrscheinlicher :



vorlag.

0,1255 g Substanz gaben 0,2758 CO_2 und 0,0913 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C_{15}	60,00	59,93
H_{24}	8,00	8,08
O_6	32,00	—

0,1286 g erforderten zur Neutralisation 4,25 cbcm $^1/_5$ Normal-Kalilauge. Für die zweibasische Estersäure berechnen sich 4,28 cbcm.

Durch Verseifung daraus das Salz der dreibasischen Säure darzustellen, wollte nicht recht gelingen. Es wurde das übrigens sehr erklärlich, als ich beobachtete, dafs die freie Hydrocampherylmalonsäure ganz wie die Estersäure beim Kochen mit Alkali Kohlensäure abspaltet und theilweise in harzige Producte, theilweise aber in die bei 141 bis 142° schmelzende, blättrig krystallisirende Hydrocampherylessigsäure übergeht.

Spaltung des Campherylmalonsäureesters durch Ammoniak.

J. Wislicenus vermochte den Phtalylmalonsäureester durch Ammoniak in Phtalyldiamid und Malonsäureester zu spalten. Ganz ebenso verhält sich der Campherylmalonsäureester.

Sättigt man nämlich eine absolut ätherische Lösung desselben mit Ammoniakgas, so scheidet sich nach einigem Stehen

Digitized by Google

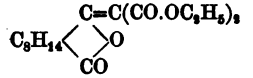
ein farbloser krystallinischer Niederschlag ab, welcher aus dem sehr beständigen *Campheryldiamid* besteht, während im Aether Malonsäureester, der durch seinen Siedepunkt erkannt wurde, gelöst bleibt. Man braucht das Diamid nur einigemal mit Aether zu waschen, um es rein zu erhalten.

Die Resultate der Elementaranalyse entsprachen der Formel $C_{10}H_{18}N_2O_2$.

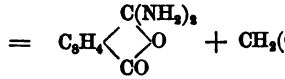
I. 0,1923 g Substanz lieferten 0,4246 CO_2 und 0,1602 H_2O.
II. 0,1629 g „ „ 0,3594 „ „ 0,1340 „
III. 0,2975 g „ „ 37,10 cbcm Stickgas bei 14° und 751 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
C_{10}	60,61	60,22	60,17	—
H_{18}	9,09	9,26	9,14	—
N_2	14,14	—	—	14,50
O_2	16,16	—	—	—
	100,00.			

Die Zersetzung entspricht demnach der Gleichung:



$$+ 2NH_3$$

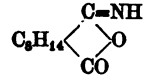


$$+ CH_2(CO.OC_2H_5)_2.$$

Das *Campheryldiamid* schmilzt anscheinend ohne sich zu zersetzen bei 192 bis 193° (corrigirt 197 bis 198°), ist unlöslich in Aether, Chloroform, Benzol und Ligroïn, leicht löslich in Alkohol und äufserst leicht in Wasser. Aus der wässerigen Lösung wird es durch Verdunsten im Wasserbade unverändert wieder gewonnen, unterscheidet sich demnach wesentlich von dem sehr wenig beständigen Phtalyldiamid. Versetzt man die weingeistige Lösung bis zur ersten Trübung mit Ligroïn, so scheidet es sich bei längerem Stehen, noch besser im Vacuum über Schwefelsäure, in prachtvollen, glasglänzenden Prismen ab. Lediglich durch Kochen mit Natron-

Digitized by Google

lauge läfst sich Ammoniak abspalten. Die dabei entstehende Säure, welche beim Ansäuern der Lösung als weifser Niederschlag ausfällt, ist jedoch nicht Camphersäure, sondern enthält Stickstoff. In Aether, Alkohol und heifsem Wasser ist sie leicht, in Ligroïn und kaltem Wasser schwer löslich und läfst sich daher gut umkrystallisiren. Sie schiefst in federartig verwachsenden, stark glänzenden Blättchen an, welche bei 241 bis 242° (corrigirt 248 bis 249°) schmelzen und im offenen Rohr schon bei 120° zu sublimiren beginnen. Die Analysenresultate führen zur Formel des *Campherylimids*:



I. 0,1932 g Substanz gaben 0,4703 CO_2 und 0,1473 H_2O.

II. 0,3054 g „ „ 19,2 cbcm N_2 bei 6° und 757 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C_{10}	66,30	66,39	—
H_{15}	8,29	8,47	—
N	7,73	—	7,63
O_2	17,68	—	—
	100,00.		

Das Diamid und Imid des Camphersäureradicales sind angeblich bereits von Laurent*), Moitessier**) und Ballo***) dargestellt worden.

Moitessier beschreibt ersteres als zähe Masse, welche er aus Campherylchlorid und Ammoniakgas darstellte. Das Imid dagegen will Laurent durch Zersetzung von campheraminsaurem Ammon als gummiartige, nach einiger Zeit erstarrende Masse, Ballo auf demselben Wege als schon bei

*) Diese Annalen **60**, 329.

) Daselbst **120, 253.

***) Daselbst **197**, 332.

Digitized by Google

150° sublimirenden, im zugeschmolzenen Rohre bei 180° schmelzenden krystallinischen Körper gewonnen haben.

Diese Angaben zu prüfen, stellte ich das Campherylimid durch Erhitzen von campherylsaurem Ammon von neuem dar und gewann es genau in oben beschriebener Form vom Schmelzpunkt 241 bis 242° (corrigirt 248 bis 249°). Laurent und Ballo haben deshalb unreine Präparate, Moitessier hat das Diamid wahrscheinlich gar nicht in den Händen gehabt.

Völlig rein und in quantitativer Ausbeute gewinnt man das *Campherylimid* beim Erhitzen einer mit Ammoniakgas gesättigten alkoholischen Lösung des Anhydrides im zugeschmolzenen Rohre auf 160°. Es findet sich nach dem Erkalten in dicken, 7 bis 8 cm langen farblosen Prismen auskrystallisirt, welche schon bei 120° zu sublimiren beginnen, aber erst bei 241 bis 242° schmelzen.

In Alkalilaugen löst sich das Campherylamid wie eine Säure auf. Die gebildete Metallverbindung ist äufserst beständig, entwickelt auch bei langem Kochen mit einem starken Alkali überschusse kein Ammoniak und giebt nach dem Erkalten beim Ansäuern wieder unverändertes Amid. Seine Zersetzung gelang mir erst, als ich es mit feuchtem Aetzkali im Silbertiegel schmolz. Bei etwa 230° trat reichliche Ammoniakentwicklung ein. Diese Temperatur wurde bis zur Beendigung des Processes eingehalten, die erkaltete Schmelze in Wasser gelöst und mit Salzsäure angesäuert. Der Niederschlag bestand aus *Camphersäure*, welche durch Acetylchlorid in ihr *Anhydrid* verwandelt und als solches analysirt wurde.

0,1779 g Substanz gaben 0,4283 CO_2 und 0,1251 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C_{10}	65,93	65,66
H_{14}	7,69	7,81
O_3	26,38	—
	100,00.	

Digitized by Google

Aus dem Imid das Campheryldiamid durch Einleiten von Ammoniak in die ätherische Lösung zu regeneriren, gelang nicht.

Spaltung des Campherylmalonsäureesters durch Baryumhydrat.

Kocht man Campherylmalonsäureester mit einer concentrirten Baryumhydratlösung, so fällt bald Baryumcarbonat, dann auch ein undeutlich krystallinisches Salz in solchen Mengen aus, dafs die Flüssigkeit zu einem dicken Brei wird. Es mufs dann reichlich Wasser zugesetzt und wieder zum Sieden erhitzt werden, wobei sich der gröfste Theil auflöst und nur *kohlensaures Baryum* zurückbleibt. Das Filtrat wird durch Einleiten von Kohlensäure, Aufkochen und Filtriren vom Barytüberschusse befreit und auf dem Wasserbade eingedampft. Dabei scheiden sich die für *Baryummalonat* charakteristischen Krystallhäutchen ab, welche gesammelt, mit kaltem Wasser gewaschen, bei 100° getrocknet und zu einer Metallbestimmung benutzt wurden.

0,2447 g Substanz hinterliefsen beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0,2222 $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_3H_2BaO_4 + H_2O$	Gefunden
Ba	53,31	53,35.

In der Mutterlauge waren grofse Mengen leicht löslicher Baryumsalze vorhanden. Sie wurde stark eingeengt, der Rückstand in Alkohol aufgenommen und nach und nach Aether hinzugefügt. Es fiel ein farbloses festes Salz in langen büschelförmig verwachsenen Nadeln, deren wässerige Lösung beim Ansäuren *Camphersäure* abschied. Letztere wurde gesammelt, getrocknet, durch Chloracetyl in das *Anhydrid* verwandelt und dieses durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol gereinigt (Schmelzpunkt 217°) und analysirt.

Digitized by Google

0,1505 g Substanz gaben 0,3620 CO_2 und 0,1068 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C_{10}	65,93	65,60
H_{14}	7,69	7,89
O_3	26,38	—
	100,00.	

Bei weiterem Aetherzusatz sondert sich endlich nicht mehr ein krystallinisches, sondern ein in Wasser äufserst leicht lösliches Salz als farbloser Syrup ab. Durch vollkommenes Austrocknen auf dem Wasserbade und im Vacuum wird es fest und kann nun aus seiner Lösung in absolutem Alkohol durch trocknen Aether krystallinisch gefällt werden. Säuert man seine wässerige Lösung mit Salzsäure an, so geht beim Ausschütteln mit Aether in diesen eine Säure über, welche anfangs ölig ist, bei längerem Stehen über Schwefelsäure aber krystallinisch erstarrt. Sie schmilzt dann zwischen 60 und 65°. Löst man sie jedoch in Benzol und setzt nachher Ligroïn hinzu, so erhält man nach einiger Zeit schöne rhombische Prismen, welche den constanten Schmelzpunkt 95° haben. In heifsem Wasser löst sich die Säure reichlich, scheidet sich beim Erkalten zunächst ölförmig ab, erstarrt aber im Exsiccator zu prachtvollen Blättern von 68 bis 69° Schmelzpunkt. Diese Form scheint die Krystallwasserverbindung zu sein. Löst man sie in Benzol und giebt zu der Anfangs trüben, durch Filtriren geklärten Flüssigkeit Ligroïn hinzu, so scheiden sich wieder die bei 95° schmelzenden Prismen aus.

Die Säure ist löslich in Aether, Alkohol, Benzol und heifsem Wasser, fast unlöslich in kaltem Wasser und Ligroïn, die neutrale Natriumsalzlösung wird durch Silber-, Kupfer-, Ferri- und Ferrosalze gefällt.

Die Elementaranalyse führte zur Formel $C_{11}H_{18}O_3$.

I. 0,1849 g Substanz gaben 0,4492 CO_2 und 0,1552 H_2O.

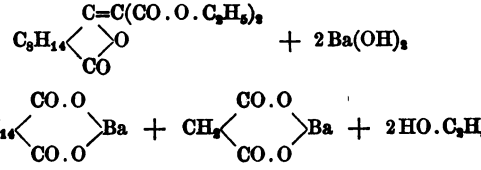
II. 0,1572 g „ „ 0,3838 „ „ 0,1305 „

Digitized by Google

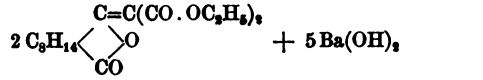
	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C_{11}	66,67	66,26	66,59
H_{16}	9,09	9,33	9,22
O_3	24,24	—	—
	100,00.		

Diese Säure ist einbasisch, denn 0,3094 g verlangten zur Sättigung 7,8 cbcm Fünftelnormal-Kalilösung. Genau ebenso viel ergiebt die Rechnung für eine Säure $C_{10}H_{17}O.CO.OH$.

Die Verseifung des Campherylmalonsäuresters ist deshalb von zwei verschiedenen Spaltungsvorgängen begleitet, deren erster Camphersäure und Malonsäure liefert :



während bei dem zweiten Kohlensäure austritt und eine neue Säure entsteht, deren Bildung ohne Analogie ist.



Auf die Natur dieser Säure komme ich später zurück.

Spaltung des Campherylmalonsäureesters durch Natriumäthylat.

Bleibt ein Gemisch der absolut alkoholischen Lösungen von Campherylmalonsäureester und Natriumäthylat bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen, so beginnt alsbald die Ausscheidung eines vorwiegend aus kohlensaurem Natrium bestehenden Niederschlages, dessen Menge sich nach etwa 8 Tagen nicht weiter vermehrt. Die mit wässeriger Salzsäure neutralisirte Flüssigkeit hinterläfst beim Verjagen des Alkoholes

Digitized by Google

eine Salzlösung und ein Oel, welches von jener durch Schütteln mit Aether getrennt wird.

Die wässerige Lösung wurde mit Salzsäure schwach übersättigt, alle Kohlensäure ausgetrieben, dann mit Natronlauge wieder genau neutralisirt und mit Chlorbaryum versetzt. Es entstand ein dicker Niederschlag von *malonsaurem Baryum*, welcher gesammelt, gewaschen, in viel siedendem Wasser gelöst und beim Wiederverdampfen in den charakteristischen Krystallhäuten und kugelichen Aggregaten gewonnen wurde.

0,1105 g bei 100° getrocknete Substanz gaben 0,0998 $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_3H_4BaO_4 + H_2O$	Gefunden
Ba	53,31	53,10.

Die abfiltrirte Lösung wurde dann mit Salzsäure stark übersättigt und bis zur Erschöpfung ausgeäthert. Die ätherischen Auszüge hinterliefsen ein syrupförmiges Säuregemisch, aus welchen sich beim Stehen im Exsiccator Krystalle absetzten, die nach ihrem Schmelzpunkt (136°) und dem bei 160 bis 170° eintretenden Zerfall in Kohlensäure und Essigsäure Malonsäure waren. Die syrupöse Natur der Säure liefs vermuthen, dafs dieselbe zum grofsen Theile aus dem sauren Ester der Camphersäure bestehe. Sie wurde deshalb mit wässeriger Natronlauge gekocht und dann mit Salzsäure übersättigt. Dabei fiel jetzt eine *krystallinische* Säure, welche nichts anderes als Camphersäure war. Durch Kochen mit Acetylchlorid konnte sie leicht in Camphersäureanhydrid von 217° Schmelzpunkt übergeführt werden. Auch beim Ausschütteln der Mutterlauge mit Aether bis zur Erschöpfung wurde nur Camphersäure gewonnen. Auf etwaiges Vorkommen der *Säure* $C_{11}H_{18}O_3$ wurde besonders geachtet, aber keine Andeutung derselben gefunden.

Dagegen steht das farblose, aus der rohen Salzlösung abgeschiedene Oel in naher Beziehung zu dieser Säure, deren Aethylester es ist.

Digitized by Google

Dieses Oel wurde zunächst einigemal im Vacuum, dann aber unter gewöhnlichem Druck rectificirt. Es bleibt etwas harzige Masse zurück, die Hauptmenge aber destillirt zwischen 271 und 276°. Elementaranalysen führten zu keiner Formel. Es enthielt augenscheinlich noch eine geringe Menge einer Säure, von welcher es durch Suspendiren in verdünnter Natronlauge und Abdestilliren mit Wasserdampf befreit werden konnte. Das Destillat, welches reichliche Mengen von Oeltropfen enthielt, wurde mit Aether ausgeschüttelt, die ätherischen Filtrate liefs ich dann über entwässertem Glaubersalz trocknen, filtrirte ab, verdampfte den Aether und destillirte das zurückbleibende farblose Oel. Es zeigte jetzt ganz scharf den Siedepunkt 270 bis 271° (corrig. 280 bis 281°) und stimmte in allen Eigenschaften mit jenem Oele überein, welches in geringer Menge bei der Reduction des Campherylmalonsäureesters entstanden war.

Es ist mit Alkohol und Aether mischbar und riecht schwach campherartig. Von Alkalilaugen wird es selbst bei tagelangem Kochen so gut wie gar nicht angegriffen. Die Ausbeute betrug 50 bis 60 pC. vom Gewichte des der Einwirkung von Natriumäthylat unterworfenen Ausgangsmateriales.

Die Elementaranalyse führte zu der Formel $C_{13}H_{22}O_3$.

I. 0,1935 g Substanz gaben 0,4869 CO_2 und 0,1707 H_2O.
II. 0,2054 g „ „ 0,5180 „ „ 0,1806 „

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C_{13}	69,03	68,63	68,78
H_{22}	9,73	9,80	9,77
O_3	21,24	—	—
	100,00.		

Genau dasselbe Oel gewinnt man, wie schon angegeben, bei Behandlung des Campherylmalonsäureesters mit Natriumamalgam in wässerig alkoholischer Lösung, und zwar besonders reichlich, wenn man die alkalische Reaction dabei nicht durch stetes Ansäuern aufhebt. Wasserzusatz scheidet dann ein Oel

Digitized by Google

ab, welches aus schwach alkalischer wässeriger Lösung durch Wasserdampf abdestillirt direct rein erhalten wird. Von den zahlreichen mit Präparaten von verschiedenen Darstellungen ausgeführten Analysen mögen hier nur zwei der extremsten angeführt sein :

I. 0,1281 g Substanz gaben 0,3246 CO_2 und 0,1135 H_2O.
II. 0,1935 g „ „ 0,4873 „ „ 0,1698 „

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C_{13}	69,03	69,10	68,68
H_{22}	9,73	9,84	9,75
O_3	21,24	—	—
	100,00.		

Dafs die Molekulargröfse der Formel $C_{13}H_{22}O_3$ entspricht, ergab die Bestimmung der Dampfdichte nach dem Victor Meyer'schen Luftverdrängungsverfahren, wobei indessen der Apparat mit Stickstoffgas gefüllt werden mufste, weil in atmosphärischer Luft bei 300° Zersetzung eintrat.

Der Dampf von 0,0974 g Substanz verdrängte 10,40 cbcm Stickstoff von 16° bei 754 mm Druck. Daraus ergiebt sich die Dampfdichte zu 7,89, während sie sich zu 7,84 berechnet.

Die Verbindung ist der Aethylester der bei 95° schmelzenden Säure $C_{11}H_{18}O_3$ und wird mit den beschriebenen Eigenschaften aus dem Silbersalze derselben bei der Behandlung mit Jodäthyl gewonnen. Nach Entfernung des Ueberschusses des letzteren wurde das Product mit Wasserdampf abdestillirt. Das getrocknete Oel besafs den (uncorrig.) Siedepunkt 270 bis 271° und gab bei der Analyse die erwarteten Werthe.

0,2483 g Substanz gaben 0,6256 CO_2 und 0,2206 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C_{13}	69,03	68,72
H_{22}	9,73	9,87
O_3	21,24	—

Andrerseits wurde durch Zersetzung des direct aus Campherylmalonsäureester gewonnenen Oeles die Säure $C_{11}H_{18}O_3$ dargestellt. Da die Verseifung mit Alkali nur sehr

Digitized by Google

schwer gelingt und gröfstentheils harzige Prodcute liefert, so wurde sie durch die Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren versucht, und zwar wurde Jodwasserstoffsäure angewendet, um gleichzeitig etwa entstehende Reductionsproducte aufzufinden. Solche bildeten sich allerdings nicht, sondern nur die freie Säure. Der Ester wurde 5 Stunden lang mit destillirter Jodwasserstoffsäure, etwas Jod und rothem Phosphor gekocht. Dann wurde mit Natronlauge neutralisirt, filtrirt, das Filtrat wieder angesäuert, mit Aether ausgeschüttelt, der ätherische Auszug mit staubförmigem Silber behandelt und abdestillirt. Es hinterblieb ein Oel, welches in Wasser suspendirt allmählich krystallisirte. Die Substanz schmolz so bei 68°. Nachdem sie in warmem Benzol gelöst, klar filtrirt und durch Ligroïnzusatz wieder ausgeschieden war, bildete sie bei 95° schmelzende Prismen.

0,1531 g derselben gaben 0,3729 CO_2 und 0,1274 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C_{11}	66,67	66,43
H_{18}	9,09	9,25
O_3	24,24	—

Die Zersetzung des öligen Esters läfst sich übrigens auch durch Wasser allein bewerkstelligen, wenn man lange Zeit mit letzterem kocht. Wird dann die geklärte sauer reagirende Lösung mit Natronlauge neutralisirt, so fällt Zusatz von Silbernitrat das Silbersalz $C_{11}H_{17}AgO_3$.

0,2693 g Salz gaben 0,4250 CO_2, 0,1365 H_2O und 0,0920 Ag.

0,2243 g Substanz gaben beim Kochen mit Alkohol und Salzsäure 0,1050 AgCl.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C_{11}	43,28	43,04	—
H_{17}	5,57	5,63	—
Ag	35,41	34,16 *)	35,23
O_3	15,74	—	—
	100,00.		

*) Es war augenscheinlich ein Theil des Metalles aus dem Schiffchen geschleudert.

Digitized by Google

Aus diesem Silbersalze konnte die Säure von 95° Schmelzp. durch Zersetzung mit Salzsäure gewonnen werden.

Wird die wässerig-alkoholische Lösung der freien Säure mit dem gleichen Gewichte salzsauren Hydroxylamins und dann mit Natriumcarbonat versetzt und nach zweitägigem Stehen noch einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, dann durch Ausschütteln mit Aether vom Alkohol befreit, so fällt bei vorsichtigem Säurezusatz eine weifse krystallinische Substanz, welche Stickstoff enthält.

Der neue Körper verhält sich gleichzeitig wie eine Basis und wie eine Säure, da er ebenso von Salzsäure wie von Natronlauge gelöst und aus diesen Lösungen durch vorsichtigen Zusatz des entgegengesetzten Mittels wieder ausgeschieden wird. Er ist löslich in Aether, Alkohol und heifsem, schwer löslich in kaltem Wasser. Wiederholt umkrystallisirt bildet er kleine weifse Nadeln, welche bei 166° (corrigirt 169°) schmelzen.

I. 0,1586 g Substanz gaben 0,3609 CO_2 und 0,1339 H_2O.

II. 0,2534 g „ „ 14,3 cbcm N_2 bei 18° und 755 mm Druck.

Die Verbindung ist somit das *Oxim* der Säure $C_{11}H_{18}O_3$.

	Berechnet für $C_{10}H_{17}(N.OH)CO.OH$	Gefunden I.	Gefunden II.
C_{11}	61,97	62,06	—
H_{19}	8,92	9,38	—
N	6,57	—	6,47
O_3	22,54	—	—
	100,00.		

Diese Beobachtungen sprechen dafür, dafs der Säure die rationelle Formel einer *Acetooctenylcarbonsäure :*

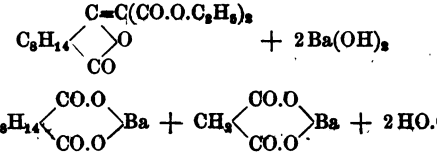
$$C_8H_{14}\begin{cases}CO.CH_3\\CO.OH\end{cases}$$

zukommt.

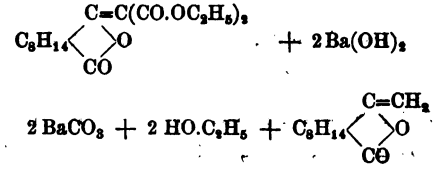
Digitized by Google

Bei Einwirkung basischer Mittel auf den Campherylmalonsäureester laufen nach vorstehenden Beobachtungen zwei Spaltungsvorgänge neben einander ab.

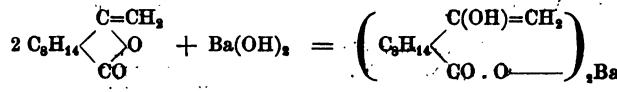
Während der Verseifung greift die Basis, ganz wie beim Phtalylmalonsäureester, vorwiegend an der Stelle der doppelten Bindung an und liefert grofse Mengen von Camphersäure und Malonsäure :



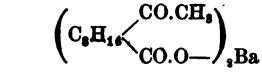
Gleichzeitig wird aus einem anderen kleineren Theile der Moleküle Kohlensäure aus dem Malonsäureesterreste herausgenommen :



und der Lactonring geöffnet :



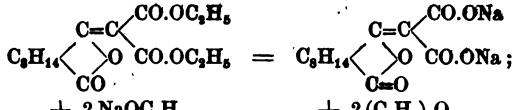
Da indessen ungesättigte Alkohole der Formel $-C(OH)=CH_2$ nicht existiren können, sondern stets in gesättigte Carbonylverbindungen $-CO-CH_3$ übergehen, so setzt sich letzteres Baryumsalz sofort in dasjenige der Ketonsäure :

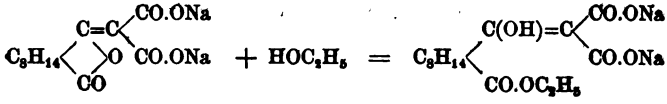


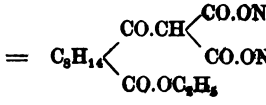
um. Diese Säure mag vorläufig *Acetocamphenylcarbonsäure* genannt sein. Ich erhielt bei der Zersetzung des Campherylmalonsäureesters mit Barytwasser etwa 2,5 pC. vom Gewichte des Ausgangsmateriales an dieser Säure.

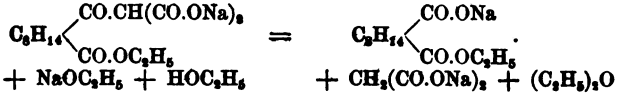
Digitized by Google

Wird die Spaltung dagegen durch Natriumäthylat bewirkt, so kehren sich die relativen Beträge der beiden Spaltungsweisen um. Eine geringere Anzahl von Molekülen erfährt die Zersetzung in Camphersäure- und Malonsäurederivate, wahrscheinlich unter gleichzeitiger Bildung von Aethyläther. Aufgefunden wurden die Natriumsalze der Malonsäure und Aethylcamphersäure :

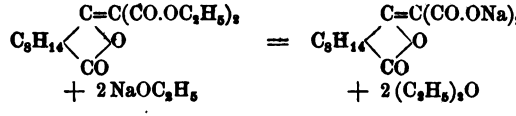


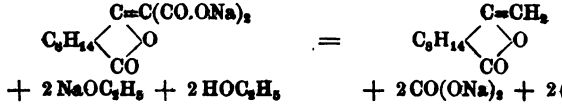


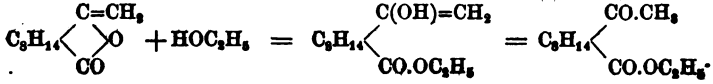




In weit gröfserem Betrage aber erfolgt hier die Abspaltung von Kohlensäure unter Bildung des *Acetocamphenylcarbonsäureesters* :







Digitized by Google

Von letzterem Ester wurden bis zu 60 pC. vom Gewichte des Ausgangsmateriales erhalten, so dafs 86 pC. des letzteren sich in dieser Richtung umgesetzt haben mufsten.

Zersetzung des Campherylmalonsäureesters durch Schwefelsäure.

Campherylmalonsäureester löst sich in concentrirter Schwefelsäure leicht auf. Erhitzt man dann auf dem Wasserbade, so tritt reichliche Kohlensäureentwickelung auf, nach deren Beendigung durch Wasser ein weifser krystallinischer, bei 224° schmelzender Körper gefällt wird, welcher äufserlich viel Aehnlichkeit mit Camphersäureanhydrid zeigt, aus Aether wie letzteres in glänzenden Prismen krystallisirt, sich aber von dem Anhydrid wesentlich dadurch unterscheidet, dafs er sich in kohlensaurem Natrium unter Kohlensäureentwickelung schnell löst und beim Ansäuern ganz unverändert wieder ausfällt. Von Alkohol, Benzol und heifsem Wasser wird er reichlich, etwas weniger von Ligroïn und Aether aufgenommen. Sein Schmelzpunkt liegt bei 224° (corrigirt 231°). Im Vacuum sublimirt er dabei sehr schnell und ohne jede, unter gewöhnlichem Drucke langsamer unter geringer Zersetzung. Das Sublimationsproduct bildet eine porcellanartige Masse, ist aber die ganz unveränderte Säure. Ihre neutrale Natriumsalzlösung wird durch Silber-, Kupfer-, Ferri- und Quecksilbersalze gefällt, durch Blei-, Ferro- und Baryumsalze dagegen nicht getrübt.

Dieselbe Säure entsteht auch in Form ihres in Alkohol löslichen Natriumsalzes, wenn man den Acetocamphenylcarbonsäureester einige Stunden lang mit einer absolut alkoholischen Lösung von Natriumäthylat kocht. Dampft man dann nach etwas Wasserzusatz auf dem Dampfbade zur Verjagung des Alkoholes ab, so fällt aus der wässerigen Lösung des Rückstandes die Säure mit allen beschriebenen Eigenschaften aus.

Digitized by Google

Die Elementaranalyse führte zu der Formel $C_{21}H_{32}O_4$. Da sich dieselbe nicht wohl auf das Ausgangsmaterial beziehen läfst, so habe ich die Verbindung sehr umständlichen Reinigungsversuchen unterworfen, sie aus allen möglichen Lösungsmitteln umkrystallisirt, als Mecuridsalz gefällt und aus diesem durch Schwefelwasserstoff wieder frei gemacht u. s. w. Dabei aber blieben ihre Eigenschaften (Schmelzpunkt 224°, corrigirt 231°) und auch ihre Zusammensetzung unverändert. Die folgenden Analysen, eine willkürliche Auswahl aus einer sehr grofsen Zahl, sind stets mit Material von verschiedener Herstellung oder verschiedenen Stadien der Reinigung ausgeführt worden.

I. 0,1207 g Substanz gaben 0,3195 CO_2 und 0,0988 H_2O.
II. 0,1571 g „ „ 0,4166 „ „ 0,1282 „
III. 0,1514 g „ „ 0,4018 „ „ 0,1244 „
IV. 0,1475 g „ „ 0,3911 „ „ 0,1232 „

	Berechnet	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C_{21}	72,41	72,19	72,32	72,38	72,32
H_{32}	9,20	9,10	9,07	9,13	9,28
O_4	18,39	—	—	—	—

Die Säure ist *zweibasisch*, denn 0,2313 g Substanz bedurften zur Sättigung 6,50 cbcm Fünftelnormal-Alkali, während eine zweibasische Säure der Formel $C_{21}H_{32}O_4$ 6,64 cbcm verlangen würde.

Für die Entstehung dieser Säure aus dem Camphenylmalonsäureester läfst sich eine einfache Gleichung nicht aufstellen. Es bedarf weiterer Versuche, um die Vorgänge bei ihrer Bildung und ihre Constitution aufzuklären.

Digitized by Google

107. Ueber die Condensation von Dichloräther mit den Kresolen;

von *Carl Brückner.*

Die von Wislicenus*) entdeckte und von ihm in Gemeinschaft mit H. Reinhardt, G. Zwanziger und M. Siegfried bearbeitete aufserordentlich energisch verlaufende Reaction zwischen Dichloräther und Phenolen (Benzophenol, α- und β-Naphtol und Dioxybenzolen) habe ich im Anschlusse an jene Arbeiten an den *Kresolen* studirt.

1) *Trioxy-Tritolyläthane.*

Auch diese reagiren mit Dichloräther lebhaft unter Bildung analoger Producte, der *Trioxy-Tritolyläthane.*

$$\begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CHCl \\ | \\ O.C_2H_5 \end{array} + 3\,C_6H_4(CH_3)OH = 2HCl + HO.C_2H_5 + \begin{array}{l} CH_2\text{-}C_6H_3(CH_3).OH \\ | \\ CH\langle C_6H_3(CH_3).OH \\ \quad\; C_6H_3(CH_3).OH \end{array}$$

Zu ihrer Darstellung mischt man 1 Mol. Dichloräther mit 3 Mol. des Kresols und beendet die unter Austritt von Salzsäure, Chloräthyl und Wasser stürmisch verlaufende Reaction schliefslich durch Erwärmen auf dem Dampfbade. *Ortho-* und *Parakresol* lassen sich von vornherein ihrer ganzen Menge nach mit Dichloräther mischen, wenn man auf 14 g des letzteren je 33 g der ersteren anwendet. Zum *Metakresol* aber darf man den Dichloräther nur allmählich hinzufliefsen lassen, wenn die ganz besonders heftige Umsetzung nicht zu beträchtlichen Substanzverlusten führen soll.

Aus dem harzartigen schwach gefärbten Reactionsproducte destillirt man unverändertes Kresol im Wasserdampfstrome ab, löst den Rückstand in Eisessig, dem man nach und nach etwas Zinkstaub hinzufügt, und filtrirt die farblos gewordene Lösung

*) Diese Annalen **243**, 151.

Digitized by Google

in viel Wasser. Die weifsen flockigen Niederschläge wäscht man durch Decantation aus, bringt sie auf Saugfilter und trocknet sie im Vacuum über Schwefelsäure.

Die *Trioxy-Tritolyläthane* werden so in Gestalt weifser amorpher Pulver erhalten, welche trocken luftbeständig sind, feucht aber sich an der Luft ziemlich schnell röthen. Alle Versuche sie, oder ihre später zu erwähnenden Derivate, zu krystallisiren, waren vergeblich. In Alkohol, Aether, Eisessigsäure, Essigester, Aceton und Benzol sind sie leicht, in Schwefelkohlenstoff schwer löslich (Orthoverbindung unlöslich), in Chloroform und Petroläther sowie in Wasser ganz unlöslich. Beim Verdunsten ihrer Lösungen bleiben sie stets als Harze zurück, welche sich nur sehr schwer von den letzten Antheilen der Lösungsmittel befreien lassen. Letzteres gilt auch dann, wenn man eine Lösung durch Zusatz von Petroläther oder Chloroform auszufällen sucht. Die milchig getrübten Flüssigkeiten setzen dann in der Kälte das Harz nur langsam ab. Auch beim Vermischen der alkoholischen Lösung mit Wasser erhält man trübe Flüssigkeiten, welche sich nur sehr unvollkommen klären. Am leichtesten und reinsten werden die Verbindungen, wie schon erwähnt, aus eisessigsaurer Lösung durch Eingiefsen derselben in einen grofsen Ueberschufs reinen Wassers gefällt.

Infolge dieser Eigenschaften läfst sich die Reinheit der Trioxy-Tritolyläthane nur durch Analyse verschieden häufig so gereinigter Präparate darthun. Selbstverständlich wurde jedesmal die Abwesenheit von Chlor und Aschenbestandtheilen besonders nachgewiesen.

Abweichungen der drei isomeren Verbindungen in ihren Löslichkeitsverhältnissen sind nur gegenüber Alkalilaugen zu erkennen.

Ortho-Trioxy-Tritolyläthan wird schon von verdünnter Kalilauge aufgenommen und erst durch Säuren — auch Koh-

Digitized by Google

lensäure — wieder niedergeschlagen. Die *Meta-* und *Para-verbindung* lösen sich nur in warmer concentrirter Lauge reichlich auf. Die gesättigte Flüssigkeit scheidet dann beim Erkalten einen Theil der Verbindung unverändert ab; ein anderer Theil fällt beim Verdünnen. Diese Niederschläge werden durch Waschen mit Wasser vollkommen alkalifrei. Der letzte gelöst bleibende Rest wird durch Säuren, auch Kohlensäure, gefällt. *Meta-Trioxy-Tritolyläthan* wird augenscheinlich von Alkalien noch etwas reichlicher als die *Para*-verbindung aufgenommen. Letztere bildet mit Alkalien die wenigst beständigen Metallderivate.

Die zur Elementaranalyse zu verwendenden Präparate wurden im Vacuum bis zu constantem Gewichte getrocknet. Beim Erwärmen fallen sie, ohne direct zu schmelzen, zu weich harzartigen, nach dem Erkalten glasig brüchigen Massen zusammen, und zwar die Ortho-Verbindung schon bei 85°, der Metakörper bei 90°, die Paraverbindung erst gegen 100°. Oberhalb 130° treten tief greifende Zersetzungen ein.

Bei der Verbrennung ergaben

o-Trioxy-Tritolyläthan :

I. 0,1267 g Substanz : 0,3684 CO_2 und 0,0796 H_2O.

II. 0,1280 g „ : 0,3719 „ „ 0,0835 „

m-Trioxy-Tritolyläthan :

III. 0,1870 g Substanz : 0,5410 CO_2 und 0,1227 H_2O.

IV. 0,1900 g „ : 0,5500 „ „ 0,1250 „

p-Trioxy-Tritolyläthan :

V. 0,1320 g Substanz : 0,3841 CO_2 und 0,0820 H_2O.

VI. 0,2298 g „ : 0,6669 „ „ 0,1475 „

	Berechnet		Gefunden					
			Ortho		Meta		Para	
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C_{22}	276	79,31	79,30	79,23	78,90	78,95	79,37	79,15
H_{24}	24	6,90	6,98	7,25	7,29	7,31	6,90	7,13
O_8	48	13,79	—	—	—	—	—	—
	348	100,00.						

Digitized by Google

2) *Triacetate der Trioxy-Tritolyläthane.*

In Essigsäureanhydrid lösen sich die Trioxy-Tritolyläthane ziemlich leicht auf und gehen beim Kochen in Acetate über. Um das Maximum von Acetylgruppen einzuführen, wurde je ein Theil der ursprünglichen Verbindung mit 20 Th. Essigsäureanhydrid und etwas entwässertem Natriumacetat 6 Stunden lang gekocht, die noch warme Flüssigkeit mit einem Ueberschusse von Weingeist versetzt und, nach völliger Umwandlung des Anhydrides, in viel Wasser gegossen. Es fielen schwach gelbliche Flocken, die mit Wasser gewaschen und im Vacuum getrocknet wurden.

Bei der Elementaranalyse lieferten

Orthoverbindung :

I. 0,1775 g Substanz : 0,4783 CO_2 und 0,1010 H_2O.

II. 0,1810 g „ : 0,4865 „ „ 0,1017 „

Metaverbindung :

III. 0,1925 g Substanz : 0,5125 CO_2 und 0,1140 H_2O.

IV. 0,2215 g „ : 0,5942 „ „ 0,1240 „

Paraverbindung :

V. 0,1774 g Substanz : 0,4787 CO_2 und 0,1082 H_2O.

VI. 0,1165 g „ : 0,3151 „ „ 0,0675 „

	Berechnet		Gefunden					
			Ortho		Meta		Para	
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C_{29}	348	73,42	73,49	73,30	72,61	73,16	73,59	73,76
H_{30}	30	6,33	6,32	6,24	6,58	6,22	6,78	6,44
O_6	96	20,25	—	—	—	—	—	—
	474	100,00.						

Behufs zweifelloser Feststellung ihrer Zusammensetzung wurden die Acetate noch je einer quantitativen Verseifung unterworfen, indem abgewogene Mengen mit abgemessenen Volumen titrirter alkoholischer Natriumäthylatlösung etwa 6 Stunden auf dem Dampfbade erhitzt und dann mit Normalsäure bis zur Neutralität versetzt wurden.

Digitized by Google

Orthoverbindung : 0,1935 g Substanz mit 15 cbcm Natriumäthylatlösung (= 11,175 cbcm Normal-Alkali) verseift, mit 9,93 cbcm Normal-Salzsäure zurücktitrirt.

Metaverbindung : 0,5147 g Substanz mit 15 cbcm derselben Natriumäthylatlösung erhitzt, mit 7,98 cbcm Normal-Salzsäure zurücktitrirt.

Paraverbindung : 0,2478 g Substanz, mit 15 cbcm Natriumäthylat verseift, erforderte zur Neutralisation 9,59 cbcm Normalsäure.

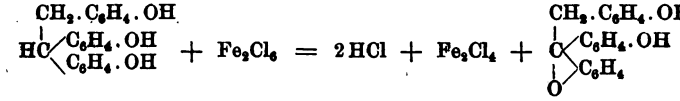
Berechnet	Gefunden		
$3\,C_2H_3O$ auf $C_{29}H_{30}O_6$	Ortho	Meta	Para
27,22	27,67	26,69	27,50.

Es ist damit dargethan, dafs die Producte der Einwirkung von Dichloräther auf die drei Kresole in der That 3 Hydroxylgruppen enthalten.

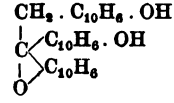
Die *Triacetate* sind sämmtlich amorphe, schwach gelbliche Pulver, welche sich in Alkohol, Aether, Eisessig, Essigester, Aceton, Schwefelkohlenstoff, Benzol und auch in Chloroform lösen, in Wasser, Petroläther und Alkalilaugen, selbst concentrirten, unlöslich sind.

3) *Oxydation der Trioxy-Tritolyläthane durch Eisenchlorid.*

Eisenchlorid wandelt nach Wislicenus und Reinhardt*) das Trioxy-Tribenzyläthan oder Aethenyltriphenol in Isorosolsäure um.



Ganz ebenso werden Trioxy-Trinaphtyläthan nach Zwanziger**) in die Verbindung :



*) Diese Annalen **243**, 162.

) Daselbst **243, 168.

Digitized by Google

und Aethenyl-Triresorcin, -Tribrenzkatechin und -Trihydrochinon nach Siegfried*) in analog constituirte tief gefärbte Körper übergeführt.

Die farblosen Lösungen der Trioxy-Tritolyläthane in Eisessig werden beim Kochen mit Eisenchlorid unter Entwicklung von Salzsäure schnell tief braunviolett gefärbt. Allzugrofse Mengen des Oxydationsmittels scheiden dabei schwarze amorphe Massen ab, welche stark eisenhaltig sind und sich nicht in Eisessig lösen. Beträgt dagegen die Menge des Eisenchlorides wenig mehr als 1 Mol. auf 1 Mol. des Trioxy-Tritolyläthans, so bleibt nach 6stündigem Kochen fast die ganze Quantität des Oxydationsproductes gelöst und wird beim Einfiltriren in viel Wasser in Gestalt violettbrauner Flocken gefällt. Von einer geringen Beimengung von Eisen können dieselben durch wiederholtes Lösen in Eisessig und Wasserzusatz befreit werden. Nachdem sie mit Wasser durch Decantation und schliefslich auf dem Filter gründlich ausgewaschen sind, trocknen sie im Vacuum zu dunklen pulvrigen Massen ein, welche sich ohne Aenderung auf 120° erwärmen lassen, bei 200° aber Zersetzung erleiden. In Alkohol, Aether, Eisessig, Essigester, Aceton und Alkalilaugen sind sie löslich, unlöslich dagegen in Schwefelkohlenstoff, Benzol, Chloroform und Petroläther. Aus den alkalisch-wässerigen Lösungen werden sie durch Säuren — selbst Kohlensäure — vollständig abgeschieden.

Die Elementaranalysen zeigten, dafs diese Oxydationsproducte isomer sind, der erwarteten Formel :

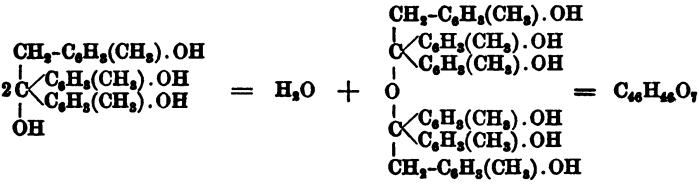
$$\begin{array}{l} CH_2\text{-}C_6H_3(CH_3).OH \\ C\langle C_6H_3(CH_3).OH \\ O\rangle C_6H_3(CH_3) \end{array} = C_{23}H_{22}O_3$$

jedoch nicht entsprechen. Sie werden zwar ebenfalls durch Einwirkung von 1 Mol. Fe_2Cl_6 auf 1 Mol. des Trioxy-Tritolyl-

*) Diese Annalen **243**, 177, 182 u. 187.

Digitized by Google

äthans gebildet, sind aber Anhydride *zweier* Moleküle der zuerst entstehenden Phenolalkohole, in welchen die sechs Phenolhydroxyle unverändert geblieben sind :



Bei der Verbrennung lieferten nämlich die bei 120° getrockneten Verbindungen :

Orthoverbindung :

I. 0,1826 g Substanz : 0,5193 CO_2 und 0,1031 H_2O.

II. 0,1507 g „ 0,4287 „ „ 0,0870 „

Metaverbindung :

III. 0,2438 g Substanz : 0,6962 CO_2 und 0,1334 H_2O.

IV. 0,2229 g „ 0,6331 „ „ 0,1303 „

Paraverbindung :

V. 0,2442 g Substanz : 0,6959 CO_2 und 0,1410 H_2O.

VI. 0,1786 g „ 0,5075 „ „ 0,1045 „

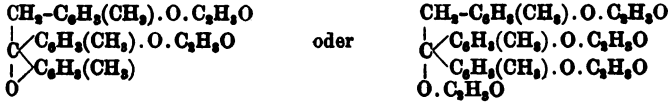
	Berechnet für $C_{23}H_{22}O_3$	Berechnet für $C_{46}H_{46}O_7$	Gefunden: Ortho I.	Ortho II.	Meta III.	Meta IV.	Para V.	Para VI.
C	79,77	77,75	77,56	77,58	77,88	77,46	77,72	77,50
H	6,36	6,48	6,27	6,41	6,08	6,50	6,42	6,50
O	13,87	15,77	—	—	—	—	—	—
	100,00	100,00.						

Die Ueberführung dieser, aus alkoholischer Lösung Wolle und Seide direct braunviolett färbenden Verbindungen in die Acetate bestätigte die Ergebnisse der Elementaranalyse vollkommen. Die Umwandlung erfolgt leicht bei 6stündigem Kochen ihrer Lösung in der 20fachen Menge Essigsäureanhydrid nach Zusatz von etwas entwässertem essigsaurem Natrium. Nachdem der Anhydridüberschufs durch Alkohol zerstört ist, werden beim Eingiefsen in viel Wasser gelbe Flocken gefällt, welche durch nochmaliges Lösen in Eisessig

Digitized by Google

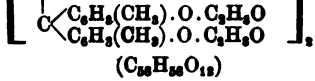
und Niederschlagen mit Wasser rein erhalten werden. Diese Acetate bilden nach dem Trocknen im Vacuum gelbe Pulver, welche von Alkohol, Aether, Eisessig, Essigester, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform gelöst werden, in Petroläther und wässerigen Alkalien dagegen unlöslich sind. Bei 100° erleiden sie bereits Zersetzung.

Die Elementaranalysen lieferten übereinstimmend Zahlen, welche *nicht* zu den Formeln :



$(C_{27}H_{36}O_5)$ $(C_{31}H_{32}O_9)$

wohl aber für die Ortho- und Paraverbindung zu :



$(C_{58}H_{56}O_{18})$

stimmen. Es gaben

Orthoverbindung :

I. 0,2034 g Substanz : 0,5392 CO_2 und 0,1157 H_2O.

II. 0,1957 g „ 0,5190 „ „ 0,1094 „

Paraverbindung :

III. 0,1576 g Substanz : 0,4188 CO_2 und 0,0880 H_2O.

IV. 0,1668 g „ 0,4433 „ „ 0,0915 „

	Berechnet für			Gefunden			
				Ortho		Para	
	$C_{27}H_{36}O_5$	$C_{31}H_{32}O_9$	$C_{58}H_{56}O_{18}$	I.	II.	III.	IV.
C	75,35	69,92	72,35	72,30	72,33	72,47	72,49
H	6,05	6,02	6,03	6,32	6,21	6,20	6,10
O	18,60	24,06	21,62	—	—	—	—

Die Ergebnisse der Analysen der *Meta*verbindung dagegen waren durchaus andere. Dieselben lieferten aus :

I. 0,1068 g Substanz : 0,2932 CO_2 und 0,0600 H_2O.

II. 0,2430 g „ 0,6656 „ „ 0,1363 „

Da es schien, als sei die Acetylirung nicht vollendet, so wurde das Product noch einmal in gleicher Weise mit

Digitized by Google

Essigsäureanhydrid behandelt, jedoch ohne anderen Erfolg denn es gaben :

III. 0,1750 g Substanz : 0,4796 CO_2 und 0,0978 H_2O.

Das Acetat des Farbstoffes aus der Metaverbindung zeigte demnach folgende von jeder der obigen Formeln abweichende procentische Zusammensetzung :

	I.	II.	III.	Mittel
C	74,87	74,70	74,74	74,77
H	6,24	6,23	6,21	6,23
O	—	—	—	19,00
				100,00.

Mit diesen Abweichungen in den Ergebnissen der Elementaranalysen stimmen auch die Resultate der *quantitativen Verseifungen* überein. Es wurden abgewogene Mengen der Farbstoffacetate 8 Stunden lang mit 15 cbcm einer alkoholischen Natriumäthylatlösung erhitzt, welche 15,18 cbcm Normal-Natron äquivalent waren. Der Ueberschufs wurde durch Zurücktitriren mit Normal-Salzsäure ermittelt.

0,6055 g der Orthoverbindung bedurften 11,35 cbcm Normalsäure.
0,4149 g „ Paraverbindung „ 12,60 „ „

Das macht an C_2H_2O in Procenten :

Berechnet für $6\,C_2H_2O$ auf $C_{58}H_{58}O_8$	Gefunden	
	Ortho	Para
26,82	27,15	26,74.

Ganz anders die Metaverbindung, denn bei gleicher Behandlung erforderten :

I. 0,5671 g beim Zurücktitriren 13,26 cbcm Normalsäure.
II. 0,3518 g „ „ 13,98 „ „

Die Substanz ergab daher an C_2H_2O :

I.	II.
15,01 pC.	14,67 pC.

Es scheint danach bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid theilweise Anhydridbildung im Farbstoffmoleküle eingetreten und ein Gemenge verschiedener Verbindungen entstanden zu sein.

Digitized by Google

108. Ueber die Zersetzungsproducte der Natriumsalze der gechlorten Milchsäuren;

von *Eugen Reisse.*

Der fast allgemeine Zerfall β-halogensubstituirter Fettsäuren beim Kochen der wässerigen Lösungen ihrer Natriumsalze in Natriumhaloïd, Kohlensäure und eine ungesättigte Verbindung läfst vermuthen, dafs auch die Salze der in der β-Stellung gechlorten Milchsäuren eine ähnliche Reaction erleiden. Die dabei entstehenden ungesättigten Verbindungen sollten zunächst ungesättigte Alkohole der Formel :

$$\begin{matrix} CH_a Cl_{(2-a)} \\ \| \\ CH.OH \end{matrix}$$

sein, welche sich indessen wahrscheinlich in die gesättigten Aldehyde :

$$\begin{matrix} CH_a Cl_{(3-a)} \\ | \\ CH:O \end{matrix}$$

verwandeln werden. Auf Wunsch von Herrn Professor Dr. J. Wislicenus unternahm ich es, diese Vermuthungen experimentell zu prüfen. Die Ergebnisse meiner Untersuchung waren durchaus die erwarteten.

1) *Spaltung des trichlormilchsauren Natriums.*

Eine wässerige Lösung von aus Chloral mit Blausäure und Salzsäure dargestellter Trichlormilchsäure *) beginnt nach der Neutralisation mit Soda bei 65° langsam Kohlensäure zu entwickeln. Zwischen 75 und 80° wird die Reaction sehr lebhaft und vollendet sich in kurzer Zeit.

Bei theilweisem Abdestilliren der wässerigen Lösung geht eine stechend aldehydartig riechende Flüssigkeit über, welche

*) Pinner u. Bischoff, diese Annalen 179, 79.

Digitized by Google

aus ammoniakalischer Silbernitratlösung einen prachtvollen Silberspiegel abscheidet.

Um den nach der Gleichung :

$$\begin{array}{l} CCl_3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.ONa \end{array} = NaCl + CO_2 + \begin{array}{l} CCl_2 \\ \| \\ CH.OH \end{array} = \begin{array}{l} CHCl_2 \\ | \\ CH:O \end{array}$$

wahrscheinlich entstandenen Dichloraldehyd nachzuweisen, wurde zunächst ein Theil des Destillates mit rother rauchender Salpetersäure versetzt und nach vierundzwanzigstündigem Stehen noch 2 Stunden lang auf dem Dampfbade erwärmt. Die stark saure Flüssigkeit wurde dann mit Pottasche neutralisirt, zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgekocht. Beim Erkalten der heifs filtrirten Lösung schied sich ein schneeweifses atlasglänzendes Pulver ab, welches ein stark chlorhaltiges organischsaures Kaliumsalz war. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol gaben eine Chlor- und eine Kaliumbestimmung zur Formel des dichloressigsauren Kaliums stimmende Werthe.

I. 0,1355 g Substanz lieferten nach der Methode von Carius 0,2333 AgCl.

II. 0,1744 g Substanz hinterliefsen beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0,0911 K_2SO_4.

	Berechnet für $CHCl_2.CO.OK$	Gefunden
Cl	42,52	42,59
K	23,35	23,42.

Ein zweiter Theil des aldehydhaltigen Destillationsproductes wurde zur Darstellung des *Oximes* mit einer wässerigen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin versetzt und zu der Mischung kohlensaures Natrium bis zur schwach alkalischen Reaction hinzugefügt. Dabei wurde beträchtlich mehr Natriumcarbonat verbraucht, als das salzsaure Hydroxylamin für sich bedurfte. Nach längerem Stehen wurde die wässerige Flüssigkeit wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. In letzteren war

Digitized by Google

ein weifser krystallinischer Körper übergegangen, welcher sich auch in Alkohol leicht löste und aus der ätherischen Lösung durch Ligroïn in fächerförmig gruppirten Krystallen abgeschieden wurde. Auch aus heifsem Wasser läfst er sich umkrystallisiren und leicht auf den constant bleibenden Schmelzpunkt 173° bringen. Eine Prüfung auf Chlor ergab die vollkommene Abwesenheit desselben.

Bei der Verbrennung mit vorgelegter Kupferspirale ergaben:

I. 0,1835 g Substanz : 0,1823 CO_2 und 0,0815 H_2O.
II. 0,1545 g „ 0,1531 „ „ 0,0668 „
III. 0,1700 g gaben 45,6 cbcm Stickgas bei 9° und 751,2 mm Druck.
IV. 0,1637 g „ 45,5 „ „ „ 12° „ 744,4 „ „

Die Werthe für Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff kommen den für die Formel $C_2H_4N_2O_2$ berechneten sehr nahe:

	Berechnet	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C_2	27,27	27,09	27,03	—	—
H_4	4,55	4,93	4,80	—	—
N_2	31,82	—	—	31,88	32,29
O_2	36,36	—	—	—	—
	100,00.				

Der Körper ist nach Zusammensetzung, Krystallisation und Schmelzpunkt *Glyoxim*.

$$\begin{matrix}CHCl_2\\|\\CHO\end{matrix} + 2NH_2(OH)Cl + 2Na_2CO_3$$
$$= 4NaCl + 2CO_2 + 3H_2O + \begin{matrix}CH{=}N.OH\\|\\CH{=}N.OH\end{matrix}.$$

Schon früher hat Pinner*) das Glyoxim aus Trichlorbuttersäure direct gewonnen, als er 1 Mol. derselben mit 2 Mol. Hydroxylamin und Natriumcarbonat in geringem Ueberschusse behandelte. Bei dieser Reaction verlaufen die Ab-

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **11**, 2001.

Digitized by Google

spaltung von Kohlensäure und Chlorwasserstoff aus der Trichlormilchsäure und die Einwirkung von Hydroxylamin auf Dichloraldehyd daher sofort nach einander in derselben Lösung.

Ein dritter Beweis für das Vorhandensein von Dichloraldehyd in dem Destillat vom trichlormilchsauren Natrium wurde in der directen Herstellung von *Dichlormilchsäure* nach den Angaben von Grimaux und Adam*) erbracht. Die mit Blausäure und Salzsäure vermischte Lösung des Aldehydes wurde nach eintägigem Stehen längere Zeit am Rückflufskühler gekocht und nach dem Erkalten mit reinem Aether ausgeschüttelt. Sie krystallisirte in zerfliefslichen Tafeln, deren Schmelzpunkt zwischen 76 und 77° lag (Grimaux und Adam gaben 76,5 bis 77° an) und einen der Formel $CHCl_2.CH(OH).CO.OH$ entsprechenden Chlorgehalt ergaben.

0,2440 g der im Vacuum getrockneten Säure wurden im Platintiegel mit 4 g Natriumcarbonat und 1 g Kalisalpeter gemischt und theilweise überschichtet und nach vorsichtigem Anwärmen geschmolzen. Die mit Salpetersäure angesäuerte Lösung der Schmelze gab 0,4363 AgCl,

Es entspricht dies einem Chlorgehalte von 44,22 pC., während sich für *Dichlormilchsäure* 44,65 pC. Cl berechnen.

2) *Spaltung des dichlormilchsauren Natriums.*

Grimaux und Adam bereiteten den zur Synthese der Dichlormilchsäure dienenden Dichloraldehyd aus Dichloracetal durch Erhitzen mit Schwefelsäure. Das Dichloracetal aber wird am zweckmäfsigsten aus wässerigem Alkohol**) durch Einwirkung von Chlor dargestellt. Ich habe nach sämmtlichen Vorschriften gearbeitet, und mich dabei überzeugt, dafs weitaus die zweckmäfsigste und auch billigste Methode zur Dar-

*) Bulletin de la Soc. chim. **34**, 29.

**) Krey, Jahresbericht für Chemie u. s. w. 1876, 474.

Digitized by Google

stellung des Dichloraldehydes die oben beschriebene Zersetzung des trichlormilchsauren Natriums ist.

Die Dichlormilchsäure, mit welcher die folgenden Versuche ausgeführt wurden, war daher gröfstentheils aus Trichlormilchsäure gewonnen. Es ist dabei gar nicht nothwendig, den Dichloraldehyd zunächst zu reinigen, sondern man versetzt die durch Erhitzen der concentrirten Lösung von trichlormilchsaurem Natrium am Rückflufskühler bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung resultirende Flüssigkeit direct mit wässeriger Blausäure in einigem Ueberschusse und mit starker Salzsäure, erwärmt nach eintägigem Stehen noch einige Stunden auf dem Dampfbade und schüttelt schliefslich mit Aether aus.

Die reine Dichlormilchsäure wurde in wenig Wasser gelöst, mit kohlensaurem Natrium neutralisirt und am Rückflufskühler zunächst auf dem Dampfbade erhitzt. Erst bei 95° tritt erkennbare Zersetzung ein; diese bleibt aber so träge, dafs man sie besser über freiem Feuer vornimmt. Sobald sich keine Kohlensäure mehr entwickelte, wurde die Flüssigkeit abdestillirt, bis die letzt übergehenden Antheile aus ammoniakalischer Silberlösung keinen Metallspiegel mehr abschieden. Das Destillat mufste den nach der Gleichung :

$$\begin{array}{l} CHCl_2 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.ONa \end{array} = NaCl + CO_2 + \begin{array}{l} CHCl \\ \| \\ CH.OH \end{array} \text{ oder } \begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CHO \end{array}$$

entstandenen *Monochloraldehyd,* dessen Geruch sie auch vollkommen besafs, enthalten.

Zum Nachweis desselben wurde zunächst seine Ueberführung in Monochloressigsäure durch Oxydation mit Salpetersäure versucht. Die Einwirkung der letzteren geht aber fast immer weiter, so dafs man fast nur Oxalsäure erhält. Besser gelang die Umwandlung durch Eintragen frisch gefällten Silberoxydes in kleinen Portionen und heftiges Schütteln bis zum Verschwinden des Aldehydgeruches. Kocht man die Flüssig-

Digitized by Google

keit dann kurz auf, so krystallisiren beim Erkalten der heifs filtrirten Lösung glänzende Schüppchen aus, welche nach dem Trocknen beim Erhitzen heftig verpuffen und dabei einen gröfstentheils aus Chlorsilber bestehenden Rückstand hinterlassen.

Dieses Salz lieferte in :

I. 0,1934 g Substanz beim Erwärmen mit wässeriger Salzsäure 0,1380 AgCl.

II. 0,2012 g Substanz nach Carius 0,1429 AgCl.

	Berechnet für $CH_2Cl.CO.OAg$	Gefunden I.	Gefunden II.
Ag	53,60	53,88	—
Cl	17,62	—	17,75.

Unter Befolgung der von E. Frank*) gegebenen Vorschrift für die Darstellung der Monochlormilchsäure konnte die letztere leicht in verhältnifsmäfsig guter Ausbeute aus dem Reste des Destillates der Lösung von dichlormilchsaurem Natrium erhalten werden. Die durch Aether ausgeschüttelte Chlormilchsäure wurde aus heifsem Benzol umkrystallisirt und so in schneeweifsen Blättchen gewonnen, welche bei 77° schmelzen. E. Frank giebt für sein augenscheinlich weniger reines Präparat 71°, Melikow 78° an.

Eine Chlorbestimmung durch Schmelzen mit Soda und Salpeter, ergab aus 0,1519 g Substanz 0,1751 AgCl.

	Berechnet für $CH_2Cl.CH(OH).CO.OH$	Gefunden
Cl	28,52	28,52.

3) *Spaltung des monochlormilchsauren Natriums.*

Monochlormilchsäure stellte ich mir in gröfserer Menge aus dem leicht zu erhaltenden Monochloracetal durch Ueberführung in Chloraldehyd und Behandlung desselben mit Blausäure und Salzsäure genau nach dem von E. Frank be-

*) Diese Annalen **202**, 344.

Digitized by Google

schriebenen Verfahren dar. Auch hier fand ich den Schmelzpunkt, wenn die Säure aus heifser Benzollösung umkrystallisirt war, zu 77°.

Eine Chlorbestimmung durch Schmelzen mit Soda und Salpeter ergab in :

0,3224 g Substanz : 0,3753 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Cl	28,52	28,79.

Auch die concentrirte Lösung des monochlormilchsauren Natriums beginnt bei 95° Kohlensäure zu entwickeln. Die Zersetzung geht aber erst beim Sieden über freiem Feuer schneller vor sich. Dabei tritt sehr starker Aldehydgeruch auf und es condensirt sich, wenn man die aus dem mit schwach lauwarmem Wasser gefüllten Rückflufskühler austretenden Gase in eine mit Eis und Kochsalz gekühlte Vorlage treten läfst, eine bei 21,5° siedende Flüssigkeit : d. h. gewöhnlicher Aethylaldehyd :

$$\begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.ONa \end{array} = NaCl + CO_2 + \begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ CH.OH \end{array} \text{ oder } \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH{:}O \end{array}$$

Die mit Aether vermischte Lösung desselben scheidet beim Einleiten von Ammoniak schöne Krystalle von Aldehydammoniak ab.

Ein anderer Theil wurde mit Wasser verdünnt und mit Silberoxyd bis zum Verschwinden des Aldehydgeruches versetzt. Die aufgekochte Flüssigkeit schied beim Erkalten die charakteristischen flachen Nadeln von *Silberacetat* aus, welche nach dem Trocknen analysirt wurden.

Es gaben :

I. 0,1781 g Substanz, im Tiegel verbrannt, 0,1151 Silber.

II. 0,1931 g „ 0,0986 CO_2, 0,0319 H_2O und 0,1249 Ag.

Digitized by Google

	Berechnet für $CH_3.CO.OAg$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	14,37	—	13,93
H	1,80	—	1,84
Ag	64,67	64,63	64,68
O	19,16	—	—
	100,00.		

In der durch Abdestilliren vom Aldehyd befreiten Reactionsflüssigkeit, welche deutlich sauer reagirte, konnte *Glycerinsäure* nachgewiesen werden. Sie wurde mit Kalkmilch neutralisirt, stark eingedampft und kalt stehen gelassen. Nach einiger Zeit hatten sich warzige Krystallaggregate in der für *glycerinsaures Calcium* charakteristischen Form abgeschieden. Aus wenig Wasser umkrystallisirt gab das lufttrockene Salz in

1,1510 g Substanz bei 130° einen Gewichtsverlust von 0,1591 g oder 13,82 pC. Wasser, demnach etwas mehr als glycerinsaures Calcium $C_6H_{10}CaO_8 + 2H_2O$ enthalten sollte (12,59 pC.).

Dagegen lieferten

0,2341 g des völlig getrockneten Salzes beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0,1262 $CaSO_4$.

Berechnet für $C_6H_{10}CaO_8$	Gefunden
16,00	15,85.

Die Thatsache, dafs sich trichlormilchsaures Natrium beim Erwärmen seiner Lösung weitaus leichter als die Salze der Di- und Monochlormilchsäure zersetzt, erklärt sich sehr einfach bei Betrachtung der geometrischen Lagerungsverhältnisse der Atome. Die drei Configurationen der Trichlormilchsäure sind nämlich sämmtlich gleich geeignet, Chlormetall zu bilden und Kohlensäure austreten zu lassen, während die Dichlormilchsäure nur in zwei Configurationen, die Monochlormilchsäure sogar nur in einer Chlorwasserstoff abzuspalten vermag. Ich habe zwar keine Bestimmungen der relativen Geschwindigkeiten des Zerfalls der Salze der beiden letzteren angestellt, aber stets bemerkt, dafs monochlormilchsaures Natrium sich noch langsamer als dichlormilchsaures Salz zersetzt.

Digitized by Google

109. Ueber das Verhalten der alkylsubstituirten Acetessigester gegen wässeriges Ammoniak,

von *Theodor Peters.*

Die Untersuchungen über die Einwirkung von Ammoniak auf Acetessigester und dessen Abkömmlinge beginnen im Jahre 1863 *) mit der Beobachtung Geuther's, dafs concentrirte Ammoniakflüssigkeit aus Aethylacetessigester zwei krystallinische Producte entstehen läfst, von denen das eine in Wasser leicht löslich ist und bei 90° schmilzt, während das andere von Wasser nicht aufgenommen wird und den Schmelzpunkt 59,5° besitzt.

Der ersteren Verbindung kommt die Formel $C_6H_{11}NO_2$ zu sie ist demnach unter Austritt von Alkohol entstanden :

$$C_8H_{14}O_3 + NH_3 = C_6H_{11}NO_3 + C_2H_5.OH,$$

während die zweite, $C_8H_{15}NO_2$, als Nebenproduct nur Wasser entstehen läfst :

$$C_8H_{14}O_3 + NH_3 = C_8H_{15}NO_2 + H_2O.$$

Im Jahre 1866 veröffentlichte Geuther die Ergebnisse der Untersuchung seines Schülers Brandes **) über die analoge Umsetzung des Aethylacetessigsäure-Methylesters durch Ammoniak. Auch hier wurden zwei Producte isolirt, von denen das in Wasser lösliche krystallinisch war und zwischen 82 und 83° schmolz, während das unlösliche ein auch bei — 6° noch nicht erstarrendes Oel bildete. Das letztere, $C_7H_{13}NO_2$, ist auch hier wieder unter Wasseraustritt gebildet worden :

$$C_7H_{12}O_3 + NH_3 = C_7H_{13}NO_2 + H_2O.$$

*) Jena'sche Zeitschrift **2**, 404; Jahresber. f. Chem. u. s. w. f. 1863, 323.

) Jena'sche Zeitschrift **3, 25; Jahresber. f. Chem. u. s. w. f. 1866, 305.

Digitized by Google

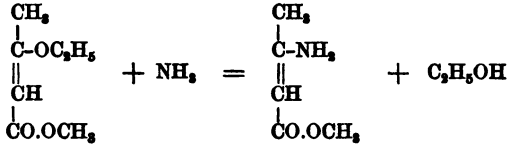
Der krystallinischen Verbindung soll die Formel $C_5H_9NO_2$ zukommen, so dafs auch sie unter Austritt von Aethylalkohol entstanden sein müfste :

$$C_7H_{12}C_3 + NH_3 = C_5H_9NO_2 + C_2H_5.OH.$$

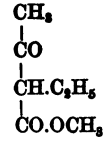
Geuther sah in dieser Reaction eine Bestätigung seiner damaligen Anschauung, wonach die Acetessigsäureester die freien alkylsubstituirten Diacetsäuren, ihre Natriumderivate echte Sauerstoffsalze derselben und die Producte der Umsetzung letzterer mit Alkyljodüren erst die wirklichen Ester dieser Säuren sein sollten. Jene letzt erwähnte Reaction erschien denn als normale Säureamidbildung aus dem Säureester.

Später hat Geuther zwar die Esternatur der Acetessigester anerkannt, der Ketonsäureformel derselben aber nicht zugestimmt, sondern die Ansicht aufgestellt und wiederholt vertheidigt, dafs die Acetessigsäure eine ungesättigte β-Oxysäure $CH_3.C(OH):CH.CO.OH$ sei.

Die oben erwähnte Brandes'sche Reaction würde dann mit Hülfe folgender Structurformeln auszudrücken sein :



und damit aufhören in Analogie zu den bekannten Reactionen des Ammoniaks zu stehen. Ganz unverständlich, ja unmöglich wird sie aber, wenn Aethylacetessigsäure-Methylester ein Ester der äthylsubstituirten Ketonsäure :



ist.

Geuther selbst hat meines Wissens in späterer Zeit die Brandes'sche Arbeit nicht wieder erwähnt, ihre Ergebnisse

Digitized by Google

jedoch auch nicht zurückgenommen, so dafs die angebliche Thatsache vorläufig unvereinbar mit den sonstigen chemischen Eigenschaften der substituirten Acetessigester fortbesteht.

Mit der unter diesen Umständen nothwendigen Revision jener Untersuchung wurde ich von Herrn Prof. Dr. J. Wislicenus betraut und mir zugleich aufgegeben, die Einwirkung des Ammoniaks auch auf andere alkylsubstituirte Acetessigester auszudehnen.

1) *Aethylacetessigsäure-Methylester und Ammoniak.*

Reiner, durch langes Stehen über gepulvertem entwässertem Chlorcalcium von Methylalkohol möglichst befreiter Essigsäure-Methylester wurde durch Einwirkung von Natrium, ganz wie der Aethylester in Acetessigsäure-Aethylester, in *Acetessigsäure-Methylester* übergeführt. Bei wiederholter fractionirter Destillation wurde der zwischen 165 und 170° (uncorrigirt) siedende Antheil, welcher weitaus die Hauptmenge ausmachte, zunächst durch Elementaranalyse auf seine Reinheit geprüft.

I. 0,3284 g Substanz gaben 0,6199 CO_2 und 0,2060 H_2O.
II. 0,3656 g „ „ 0,6904 „ „ 0,2290 „

	Berechnet für $CH_3.CO.CH_2.CO.OCH_3$		Gefunden	
			I.	II.
C_5	60	51,72	51,48	51,50
H_2	8	6,90	6,97	6,96
O_3	48	41,38	—	—
	116	100,00.		

Die Einführung von Aethyl in den Acetessigsäure-Methylester machte unvorhergesehene Schwierigkeiten.

Zuerst liefs ich eine Lösung von 1 Atom Natrium in der 12fachen Menge Aethylalkohol auf 1 Mol. einwirken, fügte darauf 1 Mol. Aethyljodür hinzu und schied das Product wie gewöhnlich ab. Bei der Rectification ging fast die ganze Menge zwischen 192 und 194° über und er-

Digitized by Google

wies sich auch durch Geruch und Analyse als *Aethylacetessigsäure-Aethylester.*

I. 0,2599 g gaben 0,5758 CO_2 und 0,2101 H_2O.

II. 0,1793 g „ 0,3987 „ „ 0,1439 „

	Berechnet für $CH_3.CO.CH(C_2H_5).CO.OC_2H_5$	Gefunden I.	Gefunden II.
C_8	60,76	60,42	60,65
H_{14}	8,86	8,98	8,92
O_3	30,38	—	—
	100,00.		

Es hatte demnach eine Verdrängung der Methylgruppe gleichzeitig mit dem Eintritte von Aethyl für Natrium stattgefunden.

Ich ging darauf zur Behandlung eines Gemisches von Acetessigsäuremethylester und Benzol mit Natrium über. Obgleich letzteres in Gestalt sehr dünnen Drahtes angewendet wurde, ging die Reaction selbst auf dem Dampfbade nur sehr träge und unter Braunfärbung des entstehenden festen Productes vor sich. Jodäthyl liefs dann zwar etwas Aethylacetessigsäure-Methylester vom Siedepunkte 182° entstehen, die Ausbeute aber war eine aufserordentlich geringe.

Etwas besser, obwohl auch noch nicht befriedigend, wurde sie, als ich genau wie Brandes Natracetessigsäuremethylester in trockenem Zustande mit Jodäthyl im Rohre auf 170° erwärmte.

Schliefslich gelang es, das erzielte Product mit vorzüglichem Erfolge dadurch darzustellen, dafs Acetessigsäure-Methylester mit einer Lösung von 1 At. Natrium in der 15-fachen Menge absolutem Methylalkohol vermischt und Jodäthyl hinzugegeben wurde. Das abgeschiedene ölige Product ging fast ganz zwischen 180 und 184° (corrigirt 184 bis 188°), das meiste davon bei 182° (corrigirt 186°) über. Die Elementaranalyse zeigte jetzt, dafs *Aethylacetessigsäure-Methylester* vorlag.

Digitized by Google

I. 0,2665 g Substanz gaben 0,5725 CO_2 und 0,2122 H_2O.

II. 0,1535 g derselben Substanz : 0,3299 CO_2 und 0,1212 H_2O.

III. 0,1971 g eines anderen, noch weiter gereinigten Präparates 0,4219 CO_2 und 0,1466 H_2O.

	Berechnet für $CH_3.CO.CH(C_2H_5).CO.OCH_3$	Gefunden I.	II.	III.
C_7	58,34	58,59	58,61	58,38
H_{12}	8,33	8,85	8,77	8,26
O_3	33,33	—	—	—
	100,00.			

Der Ester wurde genau nach den Angaben von Brandes in verstopfbaren Glascylindern mit dem 4fachen Volum concentrirter Ammoniakflüssigkeit zusammengebracht und häufig durchgeschüttelt. Allmählich etwa nach Verlauf von zwei Wochen verminderte sich dabei die in der Ruhe zu Boden sinkende Oelschicht bis auf ein Drittel des ursprünglichen Volums.

Die über dem Oele stehende wässerige Flüssigkeit wurde klar abgegossen, durch Stehen über Schwefelsäure von Ammoniak befreit und schliefslich im Wasserbade verdunstet. Beim Erkalten des zurückbleibenden Syrups schieden sich nach Acetamid riechende, noch gefärbte, concentrisch gruppirte Krystalle ab, welche durch wiederholtes Abpressen und Umkrystallisiren aus Aether in Gestalt weifser und völlig geruchloser Nadeln erhalten wurden. Während dieser Reinigungs-Operationen erhöhte sich der Schmelzpunkt, bis er bei 96° constant wurde.

Dieser höhere Schmelzpunkt bewies, dafs das von Brandes dargestellte, bei 82 bis 83° schmelzende Präparat nicht rein gewesen sein konnte; überdies wird letzteres als *gefärbte* Krystallmasse beschrieben. Die Elementaranalyse gab denn auch ganz andere — und zwar mit der Zusammensetzung des *Amides der Aethylacetessigsäure* übereinstimmende Resultate. Es mag dabei ausdrücklich bemerkt sein, dafs die Darstellung

Digitized by Google

dieses Körpers mehrmals wiederholt wurde und der Erfolg stets derselbe blieb, d. h. ausnahmslos eine farblose, krystallinische, geruchlose Verbindung vom Schmelzpunkte 96° resultirte.

Bei der Verbrennung lieferten :

I. 0,1807 g Substanz : 0,3696 CO_2 und 0,1439 H_2O.

II. 0,1788 g „ : 0,3644 „ „ 0,1399 „

III. 0,1694 g gaben 16,6 cbcm Stickgas bei 16,5° und 747,5 mm Druck.

	Berechnet für $CH_3.CO.CH(C_2H_5).CO.NH_2$		Gefunden		
			I.	II.	III.
C_6	72	55,81	55,78	55,59	—
H_{11}	11	8,53	8,85	8,69	—
N	14	10,85	—	—	11,20
O_2	32	24,81	—	—	—
	129	100,00.			

Es geht daraus hervor, dafs bei der Einwirkung von Ammoniak auf Aethylacetessigsäure-Methylester in der That Methylalkohol austritt :

$$CH_3.CO.CH(C_2H_5).CO.OCH_3 + NH_3 = CH_3.CO.CH(C_2H_5).CO.NH_2 + CH_3OH,$$

dafs demnach die Angaben von Brandes bezüglich des in Wasser löslichen Productes dieser Reaction unrichtig sind. Man hat sich im Geuther'schen Laboratorium mit einer Analyse des unreinen Körpers begnügt, da ihre Ergebnisse der damaligen Deutung der Natur des Acetessigesters entsprachen. Dafs Geuther, nachdem er zu einer anderen theoretischen Anschauung übergegangen war, zu welcher die Brandes'schen Angaben auch nicht passen, die Arbeit von Brandes nicht hat auf ihre Richtigkeit prüfen lassen, ist wohl nur seinem frühzeitigen Tode zuzuschreiben.

Das aus Aethylacetessigsäure-Methylester neben dem Säureamid entstehende Oel wurde ebenfalls untersucht. Zur Entfernung von etwa noch dabei befindlichem Amid wurde es durch öfteres Schütteln mit Wasser befreit, in Aether aufgenommen, mit entwässertem Glaubersalz getrocknet, durch

Digitized by Google

Verdunsten des Aethers — zuletzt neben Schwefelsäure — von diesem befreit und analysirt.

Die Ergebnisse stimmten nur schlecht zu der Brandes'schen Formel $C_7H_{13}NO_2$ und zeigten namentlich einen zu geringen Stickstoffgehalt.

Mittlerweile hatten M. Conrad und Epstein*) bei der Einwirkung gasförmigen Ammoniaks auf den trockenen Aethylacetessigsäure-Methylester den α-Aethyl-β-Amidocrotonsäure-Methylester $C_7H_{13}NO_2$ als ursprünglich öliges Liquidum, bei starkem Abkühlen aber krystallinisch erstarrende Verbindung, welche in reinem Zustande bei 36 bis 37° schmilzt, gewonnen, und zwar als einziges Product der Reaction. Es lag die Vermuthung nahe, das bei der Brandes'schen Reaction entstehende Oel möchte trotz seiner Unfähigkeit zu erstarren, diesen Körper im Gemenge mit unverändertem Ester der Aethylacetessigsäure enthalten. Ich leitete, um diese Vermuthung zu prüfen, trocknes Ammoniakgas bis zur Sättigung in die wasserfreie ätherische Lösung ein und sah, als nach längerem Stehen der Aether abdestillirt war, den öligen Rückstand im Kältegemische in der That erstarren. Die feste Masse wurde nun auf erkältete Thonplatten gebracht und die Temperatur langsam gesteigert. Jetzt hinterblieb eine farblose Krystallmasse, deren Schmelzpunkt bei 35° lag. Um sie mit dem Conrad-Epstein'schen Körper zu vergleichen, stellte ich mir letzteren aus dem Ester und Ammoniakgas dar. Er schmolz zwischen 35 und 36° und stimmte in allen Eigenschaften mit meinem Präparate überein. Es ist demnach nicht zu bezweifeln, dafs *wässeriges* Ammoniak neben dem Säureamid den Amidoester $CH_3 . C(NH_2) : C(C_2H_5) . CO . OCH_3$ wirklich entstehen läfst und Brandes nur die unreine Verbindung in Händen gehabt hat. Wenn Conrad und Epstein

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 3054.

Digitized by Google

meinen, dafs sich ein Säureamid überhaupt nicht bilde, so gilt dies nur für den Fall der Abwesenheit von Wasser, nicht aber für die Umsetzung mit Aetzammoniak.

Vergleichende Versuche zeigten mir, dafs das Aethylacetessigsäureamid um so reichlicher, der Amidoester also in um so geringerer Menge entsteht, je gröfser das Volum der wässerigen Flüssigkeit im Verhältnifs zu dem angewendeten Ester ist.

2) *Aethylacetessigsäure-Aethylester und Ammoniak.*

Das von mir aus Aethylacetessigsäure-Methylester gewonnene Amid stimmt zwar in Zusammensetzung und den in's Auge fallenden Eigenschaften ganz mit derjenigen wasserlöslichen Verbindung überein, welche Geuther bei der Zersetzung des Aethylacetessigsäure-Aethylesters mit wässerigem Ammoniak erhielt, unterscheidet sich aber von letzterer durch einen um 5 bis 6° höheren Schmelzpunkt. Diese Abweichung nöthigte mich, die Geuther'sche Arbeit zu wiederholen.

Genau nach Geuther's Angaben arbeitend, gewann ich in der That :

1) ein *Oel*, welches schon bei niedriger Zimmertemperatur zu tafelförmigen Krystallen erstarrte, die nach völliger Reinigung bei 60° schmolzen (Geuther 59,5°) und die der Formel des Amidoesters $C_8H_{15}NO_2$ entsprechende Zusammensetzung besafsen.

2) aus der wässerigen Lösung beim Verdampfen einen Syrup, welcher in der Kälte ganz wie der aus dem Methylester erhaltene erstarrte. Nach vollständiger Reinigung bildete er farb- und geruchlose Nadeln, welche in Aether und Petroläther schwer, in Benzol und namentlich in Wasser leicht löslich waren, deren Schmelzpunkt indessen nicht bei 90°, wie Geuther angiebt, sondern bei 95 bis 96° lag. Dieselben

Digitized by Google

ergaben eine der Formel $CH_3.CO.CH(C_2H_5).CO.NH_2$ entsprechende Zusammensetzung.

Die Elementaranalyse des *α-Aethyl-β-Amidocrotonsäureesters* ergab in:

I. 0,2906 g Substanz: 0,6658 CO_2 und 0,2540 H_2O.

II. 0,2710 g gaben 21,4 Stickgas bei 23° und 752 mm Druck.

	Berechnet für $CH_3.C(NH_2):C(C_2H_5).CO.OC_2H_5$		Gefunden	
			I.	II.
C_8	96	61,15	61,54	—
H_{15}	15	9,55	9,71	—
N	14	8,92	—	8,80
O_2	32	20,38	—	—
	157	100,00.		

Das bei 95 bis 96° schmelzende *Aethylacetessigsäureamid* lieferte aus

I. 0,2324 g Substanz: 0,4771 CO_2 und 0,1786 H_2O.

II. 0,1710 g „ : 0,3491 „ „ 0,1350 „

III. 0,1997 g gaben 19,6 cbcm Stickgas bei 22° und 749 mm Druck.

	Berechnet für $CH_3.CO.CH(C_2H_5).CO.NH_2$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C_6	55,81	55,99	55,68	—
H_{11}	8,53	8,54	8,77	—
N	10,85	—	—	10,95
O_2	24,81	—	—	—
	100,00.			

Die Säureamide aus Aethylacetessigsäure-Methyl- und Aethylester sind daher identisch.

3) *Methylacetessigsäure-Aethylester und Ammoniak.*

Selbstverständlich mufste mir daran liegen, jetzt auch das Amid der Methylacetessigsäure, welches Brandes irrthümlich gewonnen zu haben glaubte, darzustellen und seine Eigenschaften fest zu legen.

Der sorgfältig gereinigte Methylacetessigsäure-Aethylester wurde in verschliefsbaren Cylindern mit dem dreifachen Volum

Digitized by Google

concentrirter Ammoniakflüssigkeit unter häufigem Umschütteln so lange zusammengelassen, bis sich das Volum der unteren öligen Schicht nach mehreren Tagen nicht mehr verminderte.

Aus der wässerigen Lösung wurde beim Verdampfen ein Syrup erhalten, der im Exsiccator zu bräunlicher Krystallmasse erstarrte. Aus Aether wiederholt umkrystallisirt, ergab dieselbe farblose seideglänzende Nadeln vom Schmelzpunkte 73°, das wirkliche *Amid der Methylacetessigsäure*. Bei der Analyse lieferten :

I. 0,1816 g Substanz : 0,3471 CO_2 und 0,1278 H_2O.

II. 0,1964 g „ : 0,3750 „ „ 0,1398 „

III. 0,1284 g gaben 13,7 cbcm Stickgas bei 23,5° und 752,5 mm Druck.

	Berechnet für $CH_3.CO.CH(CH_3).CO.NH_2$		Gefunden		
			I.	II.	III.
C_5	60	52,17	52,13	52,07	—
H_9	9	7,83	7,81	7,86	—
N	14	12,17	—	—	11,91
O_2	32	27,82	—	—	—
	115	100,00.			

Am Boden hatte sich diesmal direct eine in Wasser unlösliche, blätterig krystallinische Masse abgeschieden, welche mit Wasser gewaschen, abgeprefst und aus Aether umkrystallisirt wurde. Sie ähnelt äufserlich dem β-Amido-α-Aethylacetessigsäureäthylester Geuther's, löst sich leicht in Alkohol und Benzol und schmilzt in reinem Zustande bei 53°. Die alkoholische Lösung wird durch Wasser milchig getrübt, scheidet aber bei längerem Stehen schillernde Blättchen vom gleichen Schmelzpunkte ab.

Der Körper ist *α-Methyl-β-Amidocrotonsäureester*

$$CH_3 . C(NH_2) : C(CH_3) . CO . OC_2H_5.$$

Es lieferten :

I. 0,1449 g Substanz : 0,3109 CO_2 und 0,1189 H_2O.

II. 0,2284 g gaben 20,7 cbcm Stickgas bei 24° und 753,5 mm Druck.

Digitized by Google

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C_7	84	58,74	58,52	—
H_{13}	13	9,09	9,16	—
N	14	9,79	—	10,06
O_2	32	21,38	—	—
	143	100,00.		

4) *Isobutylacetessigsäure-Aethylester und Ammoniak.*

Reiner, bei 217 bis 218° siedender Isobutylacetessigsäure-Aethylester wird von wässerigem Ammoniak nur sehr langsam verändert. Auch bei sehr häufigem Umschütteln beansprucht der Procefs mehrere Wochen bis zu dem Punkte, wo das Volum der unteren öligen Schicht nicht mehr abnimmt.

Beim Verdunsten der wässerigen Lösung hinterblieb ein Syrup, welcher beim Stehen über Schwefelsäure Nadeln abschied, die in völlig gereinigtem Zustande bei 88° schmolzen. Ihre Menge war zu klein um sie zu analysiren, doch ist nicht zu bezweifeln, dafs sie das *Amid der Isobutylacetessigsäure* waren.

Die ölige Schicht erstarrte beim Abkühlen nicht und gab bei der Analyse einen zu geringen Stickstoffgehalt, enthielt demnach noch unveränderten Ester. Um denselben umzuwandeln wurde das Oel längere Zeit mit concentrirtem alkoholischem Ammoniak behandelt. Nach möglichst vollständigem Abdunsten im Vacuum über Schwefelsäure hinterblieb ein Oel, welches in der Kälte erstarrte. Die Masse wurde abgepreſst und durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt. Die Verbindung schmolz dann bei 41 bis 42°. Ihre Menge war gleichfalls so geringfügig, dafs sie nicht analysirt werden konnte, doch liegt in ihr zweifellos der *α-Isobutyl-β-Amidocrotonsäure-Aethylester* vor.

Digitized by Google

5) *Isamylacetessigsäure-Aethylester und Ammoniak.*

Die Einwirkung wässerigen Ammoniaks auf den Ester vollendete sich im Verlaufe von etwa anderthalb Wochen. Da das entstandene Säureamid in Wasser schwer löslich ist, so konnte die Trennung der Producte nicht in derselben Weise wie früher durchgeführt werden. Sie gelang unter Benutzung der Schwerlöslichkeit der Amide in Aether. Nachdem der Ammoniaküberschufs durch längeres Verweilen über Schwefelsäure entfernt war, wurde die Flüssigkeit mit Aether durchgeschüttelt und dann der Ruhe überlassen. Der Amidosäureester befand sich jetzt in der ätherischen Schicht gelöst, das Amid zwischen ihr und der wässerigen Schicht als Krystallbrei. Letzterer wurde auf dem Filter gesammelt und abgesogen und im Filtrat erst die ätherische von der wässerigen Schicht getrennt.

Obgleich sehr schwer löslich, konnte das feste Amid doch aus kochendem Aether umkrystallisirt werden. Beim Erkalten schied es sich an der Oberfläche in Gestalt einer dünnen häutigen Schicht ab, bei 129° constant schmelzend. Die Elementaranalyse ergab die Formel des *Amides der Isamylacetessigsäure.*

I. 0,1556 g Substanz gaben 0,3616 CO_2 und 0,1438 H_2O.
II. 0,1780 g „ „ 0,4125 „ „ 0,1636 „
III. 0,2021 g gaben 14,0 cbcm Stickgas bei 13° und 768 mm.

	Berechnet für $CH_3.CO.CH(C_5H_{11}).CO.NH_2$		Gefunden		
			I.	II.	III.
C_9	108	63,16	63,38	63,20	—
H_{17}	17	9,94	10,27	10,21	—
N	14	8,19	—	—	8,27
O_2	32	18,71	—	—	—
	171	100,00.			

Das nach Verflüchtigung des Aethers hinterbliebene, anfangs ölige, beim Erkalten krystallinisch erstarrende zweite wurde durch Abpressen zwischen kalten Papierlagen,

Digitized by Google

Lösen in Alkohol und Ausfällen durch Wasser gereinigt. Es krystallisirte schliefslich in Täfelchen, deren Schmelzpunkt bei 50° lag. Die Elementaranalyse ergab die Formel des *α-Isamyl-β-Amidocrotonsäureesters.*

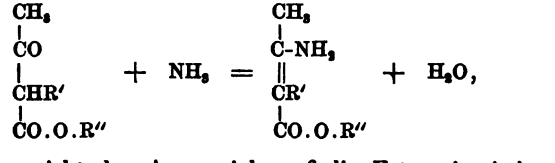
I. 0,1866 g Substanz lieferten 0,4537 CO_2 und 0,1750 H_2O.
II. 0,1812 g „ „ 0,4413 „ „ 0,1749 „
III. 0,2157 g gaben 12,8 cbcm Stickgas bei 12° und 758 mm.

$CH_3.C(NH_2):C(C_5H_{11}).CO.OC_2H_5$	Berechnet für		Gefunden		
			I.	II.	III.
C_{11}	132	66,33	66,31	66,42	—
H_{21}	21	10,55	10,42	10,72	—
N	14	7,04	—	—	7,03
O_2	32	16,08	—	—	—
	199	100,00.			

Schlufsbemerkungen.

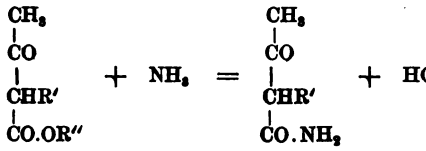
Die Ergebnisse der vorstehend mitgetheilten Untersuchungen lassen sich in folgenden Sätzen zusammenfassen.

1. Wie Geuther zuerst am Aethylacetessigsäureäthylester beobachtete, werden die Alkylacetessigester im Allgemeinen durch wässeriges Ammoniak in zweierlei Weise zersetzt: theils, und bei Anwendung trocknen Ammoniakgases ausschliefslich bilden sich unter Austritt von Wasser die in Alkohol und Aether leicht, in Wasser nicht löslichen *Ester der α-Alkyl-β-Amidocrotonsäuren*:



theils aber wirkt das Ammoniak auf die Esterseite indem die meist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether sehr schwer löslichen *Amide der Alkylacetessigsäuren* neben Alkohol entstehen läfst.

Digitized by Google



2. Die Angabe Brandes', Aethylacetessigsäure-Methylester liefere in der zweiten Reaction neben Aethylalkohol das Amid einer Methylacetessigsäure, ist falsch. Es entsteht in normaler Weise das Amid der Aethylacetessigsäure, ganz wie aus Aethylacetessigsäure-Aethylester. Dieses Amid schmilzt nicht wie Geuther angiebt, bei 90°, sondern bei 95 bis 96°.

3. Dargestellt wurden folgende Verbindungen :

Aus	das Amid	der Amidocrotonsäureester
$CH_3.CO.CH(CH_3).CO.O.C_2H_5$	$CH_3.CO.CH(CH_3).CO.NH_2$ Schmp. 73°.	$CH_3.C(NH_2):C(CH_3).CO.O.C_2H_5$ Schmp. 53°.
$CH_3.CO.CH(C_2H_5).CO.O.CH_3$	$CH_3.CO.CH(C_2H_5).CO.NH_2$ Schmp. 96°.	$CH_3.C(NH_2):C(C_2H_5).CO.O.CH_3$ Schmp. 36°.
$CH_3.CO.CH(C_2H_5).CO.O.C_2H_5$	$CH_3.CO.CH(C_2H_5).CO.NH_2$ Schmp. 96°.	$CH_3.C(NH_2):C(C_2H_5).CO.O.C_2H_5$ Schmp. 60°.
$CH_3.CO.CH(C_4H_9).CO.O.C_2H_5$ *)	$CH_3.CO.CH(C_4H_9).CO.NH_2$ (Schmp. 88°.)	$CH_3.C(NH_2):C(C_4H_9).CO.O.C_2H_5$ (Schmp. 41 bis 42°.)
$CH_3.CO.CH(C_5H_{11}).CO.O.C_2H_5$	$CH_3.CO.CH(C_5H_{11}).CO.NH_2$ Schmp. 129°.	$CH_3.C(NH_2):C(C_5H_{11}).CO.O.C_2H_5$ Schmp. 50°.

4. Auch die Einwirkung von Ammoniak auf Diäthylacetessigester habe ich untersucht, mich aber überzeugen müssen, dafs, wie auch Conrad und Epstein **) angeben, trocknes Ammoniak gar nicht reagirt. Auch beim Durchschütteln mit Ammoniakflüssigkeit findet so gut wie keine Reaction statt.

*) Producte nicht analysirt.

**) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 20, 3056.

Digitized by Google

Nach monatelangem Zusammensein hatte sich das Volum des Oeles nicht vermindert; die wässerige Lösung verdampfte ohne einen Rückstand zu hinterlassen und das Oel ging bei der Destillation als unveränderter Diäthylacetessigester über.

---

110. Ueber die Einwirkung von Alkoholen auf die Acetessigester;

von *Demselben.*

In der vorigen Arbeit über das Verhalten des wässerigen Ammoniakes auf alkylsubstituirte Acetessigester erwähnte ich bereits der Beobachtung, dafs Acetessigsäure-Methylester bei dem Versuche, ihn in äthylalkoholischer Lösung durch Natriumäthylat und Jodäthyl in Aethylacetessigsäure-Methylester zu verwandeln, vollständig in Aethylacetessigsäure-Aethylester überging.

Aehnliche Verdrängungen eines Alkoholradicales aus einem Ester durch das Radical eines anderen Alkohols sind vereinzelt wiederholt beobachtet worden.

So fanden Friedel und Crafts*), dafs beim Erhitzen von Amylacetat mit Aethylalkohol auf 240° Aethylacetat, aus benzoësaurem Aethyl und Amylalkohol Benzoësäure-Amylester entsteht.

Israel**) beobachtete, dafs Propionylpropionsäure-Aethylester bei der Zersetzung durch die Natriumverbindungen anderer Alkohole gröfstentheils die Ester der Spaltungssäuren mit den letzteren entstehen, wenn diese im Ueberschusse vorhanden sind; bald darauf Isbert***), dafs Acetessigsäure-

*) Diese Annalen **188**, 208.

) Daselbst **231, 220 bis 229.

***) Daselbst **234**, 160, 166.

Digitized by Google

Aethylester bei der Zersetzung mit Natriumäthylat in Anwesenheit von Methyl- oder Propylalkohol neben wenig Aethylacetat die Essigsäureester dieser beiden Alkohole liefert. Letzteren gelang es weiterhin, bei mehrstündigem Erhitzen von Aethylacetat mit Propylalkohol und einer Spur Natrium auf 180° ersteren vollkommen in Propylacetat umzuwandeln.

Ich stellte nach der oben erwähnten Beobachtung nun mehrere Versuche an, um die Ausdehnung, in welcher fremde Alkohole den gewöhnlichen Acetessigester in die entsprechenden Alkyl-Acetacetate überzuführen vermögen, kennen zu lernen, hatte aber die Arbeit kaum begonnen, als Th. Purdie*) eine Notiz veröffentlichte, aus der hervorging, dafs die Umsetzungen zwischen Säureestern und fremden Alkoholen bei Gegenwart einer geringen Menge Natriumalkylat eine allgemein gültige Reaction zu sein scheint, deren weitere Verfolgung er sich vorbehielt. Auf eine Anfrage von Herrn Prof. Dr. J. Wislicenus war jedoch Herr Prof. Dr. Purdie in St. Andrews so freundlich, mir die Weiterführung der begonnenen Arbeit in der Acetessigestergruppe zu gestatten.

Die Ergebnisse meiner Beobachtungen sind kurz die folgenden.

Acetessigsäureäthylester und Aethylacetessigsäureäthylester werden beim blofsen Stehen mit der 5 fachen Menge von Methyl- und Isamylalkohol, in denen vorher eine geringe Menge von Natrium (0,5 g auf 150 g Alkohol und 30 g des Esters) gelöst ist, bei gewöhnlicher Temperatur vollständig in die Methyl-, bezüglich Isamylester übergeführt. Diese Umwandlung erfolgt auf dem Wasserbade mit beiden genannten Alkoholen und dem Isobutylalkohol in weit kürzerer Zeit, schon in 2 Tagen (16 bis 20 Stunden). Auch bei Abwesenheit von Natrium wird Acetessigsäureäthylester durch Iso-

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 1554.

Digitized by Google

butyl- und Isamylalkohol in Acetessigsäure-Isobutyl- und Isamylester umgesetzt, namentlich wenn man die Alkohole in noch etwas gröfserem Ueberschusse anwendet und längere Zeit am Rückflufskühler kocht. Methylalkohol wirkt dagegen bei Abwesenheit von Natrium anf Acetessig- und Aethylacetessigsäure-Aethylester nicht ein.

Die Producte der Umsetzungen wurden, wenn sie bei Abwesenheit von Natrium gebildet worden waren, durch unmittelbare fractionirte Destillation abgeschieden. Bei Anwesenheit von Natrium dagegen wurde die Reactionsflüssigkeit zuerst mit Aether verdünnt und wiederholt mit reinem Wasser geschüttelt. Die so von Natriumverbindungen befreite Flüssigkeit wurde über entwässertem Glaubersalz getrocknet und rectificirt.

Die reinen Producte wurden der Elementaranalyse unterworfen.

1) *Acetessigsäuremethylester* aus 30 g Acetessigester, 150 g Methylalkohol und 0,5 g Natrium. Die Ausbeute ist sowohl bei gewöhnlicher Temperatur nach dreiwöchigem Stehen, als auch nach zweitägigem Erhitzen auf dem Wasserbade eine sehr gute, bis auf einen nicht bedeutenden unvermeidlichen Verlust sogar quantitative. Das Verfahren empfiehlt sich zur Bereitung gröfserer Mengen gegenüber dem nur geringe Ausbeuten liefernden aus dem theuren und schwer zu reinigenden Essigsäuremethylester und Natrium.

Siedepunkt 167 bis 168° (uncorrigirt) Es gaben:

I. 0,2059 g Substanz : 0,3910 CO_2 und 0,1297 H_2O.
II. 0,2217 g „ : 0,4215 „ „ 0,1398 „

	Berechnet für $CH_3.CO.CH_2.CO.OCH_3$	Gefunden I.	Gefunden II.
C_5	51,72	51,79	51,85
H_8	6,90	7,00	7,01
O_3	41,38	—	—

2) *Aethylacetessigsäure-Methylester.* — Der Aethylacet-

Digitized by Google

essigsäuremethylester kann mit Vortheil nicht nur aus dem nach vorstehendem Verfahren gewonnenen Acetessigsäuremethylester durch Behandlung mit einer methylalkoholischen Lösung von Natriummethylat und Jodäthyl, sondern auch aus Aethylacetessigsäure-Aethylester, Methylalkohol und etwas Natrium in den gleichen Verhältnissen gewonnen werden.

Das bequemste und billigste Verfahren ist aber seine Gewinnung aus dem gewöhnlichen Acetessigester in einem einzigen Verfahren.

30 g Acetessigsäure-Aethylester wurden zunächst mit einer Lösung von 5,4 g (1 At.) Natrium in 180 g reinem Methylalkohol 1 bis 2 Stunden sich selbst überlassen. Hierauf wurde unter Erwärmen auf dem Wasserbade zunächst 34 g Jodäthyl (statt der berechneten Menge von 36,6 g) zugegeben, erst nach zweistündigem Kochen ein Ueberschufs von Jodäthyl eingegossen und nach erreichter Neutralität das Erwärmen unterbrochen. Es hatte in der That nicht nur die Umwandlung des Aethylesters in den Methylester, sondern auch die Einführung von Aethyl in das Säureradical stattgefunden. In guter Ausbeute wurde *Aethyl*acetessigsäure-Methylester als zwischen 180 und 184° (uncorrigirt) siedende Flüssigkeit gewonnen, welche bei der Verbrennung gut stimmende Resultate ergab.

I. 0,1632 g Substanz lieferten 0,3493 CO_2 und 0,1232 H_2O.
II. 0,2010 g „ „ 0,4286 „ „ 0,1518 „

	Berechnet für $CH_3.CO.CH(C_2H_5).CO.OCH_3$	Gefunden I.	Gefunden II.
C_7	58,34	58,37	58,15
H_{12}	8,33	8,39	8,39
O_3	33,33	—	—
	100,00.		

Den gröfsten Theil des Esters, welchen ich zur Untersuchung der Einwirkung wässerigen Ammoniaks benöthigte, habe ich nach oben beschriebenem Verfahren dargestellt.

Digitized by Google

3) *Acetessigsäure-Isobutylester* wurde aus je 30 g gewöhnlichem Acetessigester mit 150 g Isobutylalkohol und 0,5 g Natrium sowohl bei dreiwöchigem Stehen, als auch bei 2 tägigem Erwärmen auf dem Wasserbade in guter Ausbeute dargestellt. Ebenso befriedigende Ergebnisse erzielt man übrigens, wenn man 30 g des Acetessigesters mit 240 g Isobutylalkohol etwa 2 Tage lang über freiem Feuer am Rückflufskühler kocht. Der Siedepunkt des Productes wurde stets zwischen 198 und 202° gefunden. Zur Analyse wurde das ohne Mithülfe von Natrium gewonnene Präparat benutzt.

0,1831 g Substanz ergaben 0,4056 CO_2 und 0,1467 H_2O.

	Berechnet für $CH_3.CO.CH_2.CO.O.C_4H_9$	Gefunden
C_8	60,76	60,41
H_{14}	8,86	8,90
O_3	30,38	—
	100,00.	

Ueber den Acetessigsäure-Isobutylester liegen genaue Angaben bis jetzt nicht vor, obgleich Oppenheim und Precht ihn einmal dargestellt haben. Ich bereitete ihn daher auch aus Isobutylacetat durch Natrium. Die Ausbeute war hier trotz besonders sorgfältiger Reinigung des Ausgangsmateriales eine geringe. Das Product destillirte ebenfalls zwischen 198 und 202°. Eisenchlorid färbt den Ester intensiv.

4) *Aethylacetessigsäure-Isobutylester* wurde leicht durch Erwärmen von Aethylacetessigsäure-Aethylester mit der 8 bis 10fachen Menge Isobutylalkohol und einer Spur Natrium auf dem Wasserbade, oder ohne Natrium über freiem Feuer erhalten. Er siedete in beiden Fällen bei 211 bis 215° (uncorrigirt), wurde durch Eisenchlorid nicht gefärbt und gab bei der Verbrennung in :

I. 0,1713 g Substanz : 0,4038 CO_2 und 0,1483 H_2O.
II. 0,1605 g „ : 0,3775 „ „ 0,1385 „

Digitized by Google

	Berechnet für $CH_3.CO.CH(C_2H_5).CO.OC_4H_9$	Gefunden I.	Gefunden II.
C_{10}	64,52	64,28	64,15
H_{18}	9,68	9,62	9,59
O_2	25,80	—	—

5) *Acetessigsäure-Isamylester*, welchen zuerst M. Conrad*) aus Amylacetat und Natrium dargestellt hat, wird ebenfalls viel billiger und reichlicher aus gewöhnlichem Acetessigester durch die Einwirkung von Isamylalkohol, am besten bei Gegenwart, aber auch bei Abwesenheit von Natrium gewonnen. Er siedet zwischen 217 und 219° (uncorrigirt) und besitzt die erwartete Zusammensetzung.

I. 0,1897 g Substanz gaben 0,4344 CO_2 und 0,1561 H_2O.
II. 0,1723 g „ „ 0,3961 „ „ 0,1435 „

	Berechnet für $CH_3.CO.CH_2.CO.OC_5H_{11}$	Gefunden I.	Gefunden II.
C_9	62,79	62,54	62,71
H_{16}	9,30	9,14	9,26
O_3	27,91	—	—
	100,00.		

6) *Aethylacetessigsäure-Isamylester* wurde durch Umsetzung von gewöhnlichem Aethylacetessigester mit Isamylalkohol und wenig Natrium auf dem Wasserbade als bei 226 bis 230° (uncorrigirt) siedendes Oel erhalten.

Die Analyse ergab aus :

I. 0,1782 g Substanz : 0,4292 CO_2 und 0,1607 H_2O.
II. 0,1692 g „ : 0,4097 „ „ 0,1518 „

	Berechnet für $CH_3.CO.CH(C_2H_5).CO.O.C_6H_{11}$	Gefunden I.	Gefunden II.
C_{11}	66,00	65,69	66,04
H_{20}	10,00	10,02	9,97
O_3	24,00	—	—
	100,00.		

*) Diese Annalen **186**, 229.

Digitized by Google

Ueber die relative Basicität der Sesquioxydhydrate des Eisens und Aluminiums;

von *E. A. Schneider.*

(Eingelaufen den 12. October 1889.)

Eisenoxyd hat bekanntlich eine viel geringere Affinität als Thonerde für die Alkalien. Man ist deshalb berechtigt Eisenoxydhydrat für eine stärkere Basis als Thonerdehydrat anzusehen.

Der Umstand jedoch, dafs frisch gefälltes Thonerdehydrat das gesammte Eisen aus einer Ferrisulfatlösung zu eliminiren vermag, widerspricht scheinbar dieser Folgerung.

Um diesen Widerspruch aufzuklären, habe ich das Verhalten des Thonerdehydrates gegenüber Eisenoxydsalzlösungen studirt. — Ich habe hierbei gefunden, dafs Thonerdehydrat sich diesen Lösungen gegenüber nicht im Sinne der starken Alkalibasen verhält; z. B. eine Reaction :

$$Al_2(OH)_6 + Fe_2(SO_4)_3 = Al_2(SO_4)_3 + Fe_2(OH)_6$$

findet nicht statt.

Das Studium der einschlägigen Reactionen führte mich zur Untersuchung des Verhaltens von Eisenoxydhydrat zu Thonerdesalzlösungen überhaupt. Ich habe gefunden, dafs Eisenoxydhydrat sich mit Leichtigkeit in neutralen und basischen Thonerdesalzlösungen löst.

Im Zusammenhange mit diesen Fragen habe ich die Fähigkeit der Aluminiumchloridlösungen, durch minimale Mengen Schwefelsäure coagulirt zu werden, eingehend untersucht.

Digitized by Google

Verhalten des Aluminiumhydroxydes zu Lösungen von Eisenoxydsalzen.

I. *Aluminiumhydroxyd und Eisenoxydsulfatlösungen.*

Verdünnte Ferrisulfatlösungen zerfallen beim Erwärmen in basisches Salz und freie Säure.

50 cbcm einer basischen Ferrisulfatlösung, welche 0,5126 g Fe_2O_3 und 0,6596 g SO_3 enthielten (eine neutrale Lösung verlangt 0,7692 g SO_3), wurden nach Zusatz von 50 cbcm Wasser $^5/_4$ Stunden am Rückflufskühler gekocht. Im Filtrate vom ausgeschiedenen basischen Salze wurden Eisenoxyd und Schwefelsäure bestimmt. Es wurden gefunden :

0,2635 g Fe_2O_3 (51,4 pC. des ursprünglich vorhandenen Fe_2O_3).
0,6268 g SO_3 (95,0 „ „ „ „ SO_3).

Würde sich Thonerde gegenüber Lösungen von schwefelsaurem Eisenoxyd wie eine wahre Base verhalten, so müfste die Reaction :

$$Fe_2(SO_4)_3 + Al_2(OH)_6 = Fe_2(OH)_6 + Al_2(SO_4)_3$$

vor sich gehen. Im Filtrate vom Eisenoxydhydrat müfste die Gesammtmenge der Schwefelsäure zu finden sein, die mit dem Eisen verbunden war.

50 cbcm derselben Lösung, wie sie im vorigen Versuche angewandt war, nebst 50 cbcm Wasser wurden mit 0,7460 $Al_2(OH)_6$ (1 Mol. Fe_2O_3 : 1,5 Mol. Al_2O_3) $^5/_4$ Stunden am Rückflufskühler gekocht. Im Filtrate vom ausgeschiedenen Niederschlage wurden gefunden :

0,0000 g Fe_2O_3,
0,1893 g Al_2O_3,
0,3980 g SO_3.

Das Aluminiumhydroxyd hat mithin blofs einen Theil der freiwerdenden Schwefelsäure neutralisirt und dadurch die Präcipitation der Gesammtmenge des Eisens als basisches Salz ermöglicht. — Obgleich dieser Fundamentalversuch die oben

Digitized by Google

gestellte Frage in dem Sinne beantwortet hatte, dafs Aluminiumhydroxyd nicht die Rolle einer starken Basis spielt, hielt ich es doch für wünschenswerth, einige weitere Versuche anzustellen, um die Reaction zwischen Thonerdehydrat und Ferrisulfatlösungen, wie sie unter verschiedenen Bedingungen verläuft, zu studiren.

a) *Einfluſs der Zeitdauer auf die Reaction.*

25 cbcm einer schwach basischen Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd, welche 0,2068 g Fe_2O_3 enthielten, wurden mit 0,7460 g $Al_2(OH)_6$ (1 Mol. Fe_2O_3 : 3,6 Mol. Al_2O_3) 24 Stunden bei Zimmertemperatur digerirt. Im Filtrate vom überschüssigen Thonerdehydrat und dem basischen Eisensalze wurden 0,0904 g Al_2O_3 gefunden.

Eine andere gleich grofse Portion derselben Ferrisulfatlösung wurde mit derselben Menge Thonerdehydrat eine halbe Stunde bei Zimmertemperatur digerirt. Im Filtrate, welches ebenfalls frei von Eisen war, wurden 0,0770 g Al_2O_3 gefunden. Die Zeitdauer übt mithin, wenigstens innerhalb gewisser Grenzen, nur einen geringen Einflufs auf die Reaction zwischen Thonerdehydrat und Ferrisulfatlösungen aus.

b) *Einfluſs der Verdünnung bei gewöhnlicher Temperatur auf die Reaction.*

Um den Einflufs der Verdünnung auf die Reaction zu ermitteln, wurde eine correspondirende Serie von Versuchen mit Eisensulfatlösungen allein, ohne Hinzufügung von Thonerdehydrat ausgeführt, da Verdünnung schon an und für sich in Ferrisulfatlösungen Dissociation bewirkt.

In der folgenden Tabelle sind die Resultate dieser Versuche niedergelegt.

Digitized by Google

A. Ferrisulfatlösung + H_2O		B. Ferrisulfatlösung + H_2O (dieselben Mengen wie in Colonne A.) + $Al_2(OH)_6$		
Anzahl der zu 25 cbcm Ferrisulfatlösung hinzugefügten cbcm Wasser	g Fe_2O_3 im Filtrat vom ausgeschiedenen basischen Salze	g $Al_2(OH)_6$ angewandt	im Filtrat vom ausgeschiedenen Niederschlage nach halbstündigem Digeriren	
			g Al_2O_3	g Fe_2O_3
I. 25	— *)	0,7857. (3,2 Mol. Al_2O_3 : 1 Mol. Fe_2O_3)	0,0688	0,0773
II. 25	—	0,7857	0,0672	0,0749
III. 25	—	1,3095 (5,3 Mol. Al_2O_3 : 1 Mol. Fe_2O_3)	0,0771	—
IV. 475	0,1772 **)	0,7857	0,0468	0,0736
V. 975	0,1342 ***)	0,7857	0,0525	0,0459
VI. 1975	0,0798 †)	0,7857	0,0576	0,0072
VII. 1975	—	0,3978	0,0601	0,0169

25 cbcm der Ferrisulfatlösung enthalten 0,2507 g Fe_2O_3. Die Digestion dauerte mit Ausnahme der speciell bezeichneten Fälle eine halbe Stunde.

Aus der obigen Tabelle ist zu ersehen, dafs mit steigender Verdünnung die Dissociation zunimmt, wie nach älteren Erfahrungen erwartet werden durfte, und dafs dementsprechend bei steigender Verdünnung dieselben Mengen Aluminiumhydroxyd stets gröfsere Mengen Eisen aus der Eisenoxydsulfatlösung eliminiren.

---

*) Kein basisches Salz ausgeschieden, auch nach Verlauf von 8 Tagen.

**) Nach Verlauf einer halben Stunde kein filtrirbarer Niederschlag ausgeschieden; nur schwaches Opalisiren bemerkbar. Nach Verlauf von 8 Tagen filtrirt.

***) Begann nach Verlauf von 10 Minuten zu opalisiren. Kein filtrirbarer Niederschlag nach Verlauf einer halben Stunde. Nach 8 Tagen filtrirt.

†) Dasselbe wie ***). Begann jedoch etwas früher zu opalisiren.

Digitized by Google

In der Siedehitze gestalten sich die Verhältnisse wesentlich anders : In allen Fällen, sei es in concentrirten, sei es in sehr verdünnten Lösungen wird alles Eisen ausgefällt. Bemerkenswerth ist es, dafs die Menge Thonerde, welche als Sulfat in Lösung geht, immer fast dieselbe bleibt, wie ein Blick auf folgende Tabelle lehrt :

A. Ferrisulfatlösung + H_2O.		B. Ferrisulfatlösung + H_2O (dieselben Mengen wie in Colonne A) + $Al_2(OH)_6$.	
Anzahl der zu 25 cbcm Ferrisulfatlösung hinzugefügten cbcm H_2O.	g Fe_2O_3 nach halbstündigem Sieden in Lösung vorgefunden.	Im Filtrat vom ausgeschiedenen Niederschlage	
		g Al_2O_3	g Fe_2O_3
I. 25	0,1118	0,0760	0,0000
II. 100	0,0422	0,0769	0,0000
III. 225	0,0391	0,0768	0,0000
IV. 575	0,0215	—	—
V. 1175	0,0102	0,0648	0,0000
VI. 1175	—	0,0760	0,0000

25 cbcm der Ferrisulfatlösung enthielten 0,2068 g Fe_2O_3.

Die Menge des in jedem einzelnen der Versuche I—V angewandten Thonerdehydrates betrug 0,7460 g = 0,4888 g Al_2O_3 d. h. sehr annähernd 3,5 Mol. Al_2O_3 : 1 Mol. Fe_2O_3. Im Versuche VI war das Verhältnifs 1,75 Mol. Al_2O_3 : 1 Mol. Fe_2O_3.

In allen Fällen dauerte das Sieden $^5/_4$ Stunden.

II. *Aluminiumhydroxyd und Gemenge von Ferrisulfat- und Aluminiumsulfatlösungen.*

Aus derartigen Gemengen läfst sich das Eisen nur eliminiren, wenn sie stark verdünnt sind. Die Ursachen dieser Erscheinung sind 1) in der Bildung von basischen Thonerdesalzen, 2) in der Löslichkeit der basisch schwefelsauren

Digitized by Google

Eisenoxydsalze, wenn solche überhaupt sich bilden, in concentrirten Thonerdesulfatlösungen zu suchen.

Hier ist zu bemerken, dafs nicht nur basische Eisenoxydsalze, sondern dafs auch frisch gefälltes Eisenoxydhydrat sich mit Leichtigkeit in concentrirten, neutralen Thonerdesulfatlösungen lösen.

Löslichkeit des Eisenoxydhydrates in Aluminiumsulfatlösung.

Die angewandte Aluminiumsulfatlösung enthielt 80,7 g Al_2O_3 (aufserdem 0,1287 g Fe_2O_3) im Liter und war schwach basisch (80,7 g Al_2O_3 erfordern 188,7 g SO_3 um ein neutrales Salz zu bilden; gefunden 185,4 g SO_3).

Etwa 225 cbcm derselben wurden in ein Kölbchen gebracht und mit frisch gefälltem, möglichst trocken abgesaugtem Eisenoxydhydrat auf dem Wasserbad erwärmt. Es resultirte bald eine völlig klare, dunkelbraunrothe Flüssigkeit. Es wurde mit dem Zusatz von Eisenoxydhydrat fortgefahren bis sich beim Erkalten der Flüssigkeit ein Niederschlag abzuscheiden anfing. Nach zwölfstündigem Stehen wurde vom ausgeschiedenen Niederschlage abfiltrirt, ohne weiter mit Wasser auszuwaschen. Die dunkelbraunrothe Flüssigkeit liefs sich zu einer braungelben Masse eindampfen, welche sich in wenig Wasser wieder klar löste. Die Analyse der Lösung ergab, dafs sie 66,73 g Al_2O_3 und 6,62 g Fe_2O_3 im Liter enthielt.

Wasser fällt aus dieser Lösung ein basisch schwefelsaures Eisenoxydsalz.

10 cbcm der eisenhaltigen Lösung mit Wasser auf 50 cbcm gebracht behielten 0,0121 g Fe_2O_3 gelöst (0,0662 g Fe_2O_3 ursprünglich in 10 cbcm vorhanden).

10 cbcm derselben Lösung mit Wasser auf 100 cbcm gebracht behielten in Lösung 0,0075 g Fe_2O_3 (0,0662 g Fe_2O_3 ursprünglich in 10 cbcm vorhanden.

Digitized by Google

Wurde stärker verdünnt, so fand keine weitere Ausscheidung von basischem Salz statt.

Die Analyse dieses basisch schwefelsauren Eisenoxydsalzes ergab Zahlen, die annähernd auf die Formel SO_3, $3\,Fe_2O_3$, $3\,H_2O$ stimmen.

Die Bildung eines basisch schwefelsauren Eisenoxydsalzes, wenn Eisenoxydhydrat sich in Aluminiumsulfat löst, kann nicht anders erfolgen, als mit Hülfe eines Theiles der Schwefelsäure, welche mit der Thonerde verbunden war.

Zu gleicher Zeit geht die freiwerdende Thonerde eine basische Verbindung mit dem Aluminiumsulfat ein, welches sich nicht an der Reaction betheiligt hat.

Eisenoxydhydrat verdrängt mithin aus Aluminiumsulfatlösungen einer gewissen Concentration die Thonerde aus ihrer Verbindung mit Schwefelsäure, verhält sich also wie eine Base, die stärker ist als Thonerde.

Im Anschlufs an die vorhergehende Untersuchung habe ich Thonerdehydrat im geschlossenen Rohre mit Lösungen von schwefelsaurem Eisenoxydul auf 100° erwärmt und zwar im Verhältnifs von 1 Mol. Thonerdehydrat auf 2 Mol. Eisenvitriol in der Hoffnung, dafs die Reaction nach der Gleichung $Al_2(OH)_6 + (FeSO_4)_2 = Fe_2(OH)_6 + (AlSO_4)_2$ verlaufen würde und dafs auf diese Weise eine Aluminiumoxydulverbindung *) erhalten werden könnte. Es konnte jedoch auch nach längerem Erhitzen auf 100° keine Einwirkung nachgewiesen werden.

III. *Aluminiumhydroxyd und Eisenchloridlösungen.*

Versuch I.

Die angewandte Eisenchloridlösung war ganz schwach basisch und enthielt in 100 cbcm 0,7269 g Fe_2Cl_6 oder

*) Neuerdings ist es Hampe (Clausthal) geglückt, die Existenzfähigkeit von Aluminiumoxydulverbindungen durch Herstellung einer Verbindung $2\,NaF\,.\,AlF_3$ zu beweisen.

Digitized by Google

0,3578 g Fe_2O_3. 50 cbcm dieser Lösung, 0,1789 g Fe_2O_3 enthaltend, wurden mit einem grofsen Ueberschusse frisch gefällten Thonerdehydrates versetzt (1,3619 g $Al_2(OH)_6$) und unter häufigem Schütteln eine halbe Stunde damit digerirt. Schon nach wenigen Minuten trat vollkommene Lösung ein, und die Flüssigkeit nahm eine dunkelweinrothe Färbung an. Nach einer halben Stunde wurde filtrirt. Das Filtriren nahm 24 Stunden in Anspruch, weil die geringe Menge Thonerde, welche nicht in Lösung gegangen war, die Poren des Filters verstopft hatte. Das Filtrat wurde mit einem Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzt. Es trat augenblickliche Coagulation ein, und im Filtrat vom Coagulum wurden die noch in Lösung verbliebenen Eisen- und Thonerdesalze durch Fällung mit NH_3 bestimmt.

Im Folgenden sind die analytischen Resultate zusammengestellt :

Rückstand . . . . . = 0,0446 g { 0,0129 g Fe_2O_3 / 0,0317 g Al_2O_3.

Coagulum durch H_2SO_4 hervorgebracht = 0,0558 g { 0,0369 g Fe_2O_3 / 0,5189 g Al_2O_3.

Filtrat vom Coagulum mit NH_3 gefällt = 0,4708 g { 0,1291 g Fe_2O_3 / 0,3417 g Al_2O_3.

Versuch II.

Ein anderer Versuch wurde in der Weise angestellt, dafs 5 cbcm einer Eisenchloridlösung, welche 0,2000 g Fe_2O_3 enthielten, mit 0,4973 g $Al_2(OH)_6$ 25 Tage bei Zimmertemperatur digerirt wurden. Das Hydroxyd löste sich allmählich vollkommen auf, und es entstand eine durchsichtige braune Gallerte. Dieselbe wurde nach Ablauf der 25 Tage mit heifsem Wasser versetzt, in welchem sie sich klar ohne Rückstand löste. Die Flüssigkeit wurde mit einem Tropfen Schwefelsäure coagulirt. Im Folgenden sind die analytischen Resultate zusammengestellt :

Digitized by Google

Coagulum durch H_2SO_4 hervorgebracht = 0,4213 g { 0,2000 g Fe_2O_3. 0,2213 g Al_2O_3.

Filtrat vom Coagulum mit NH_3 gefällt = 0,1054 g { 0,1054 g Al_2O_3. 0,0000 g Fe_2O_3.

Man ersieht hieraus, dafs die Concentration der Eisenchloridlösung und die Dauer der Einwirkung von wesentlichem Einflufs auf den Verlauf der Reaction sind.

Auf Grund dieser beiden Versuche kann nicht mit Sicherheit geschlossen werden, welcher Art die Einwirkung des Thonerdehydrates auf Eisenchlorid ist; dafs dieselbe im Anfang der Reaction eine katalytische ist, ist jedoch sehr wahrscheinlich.

Die grofsen Mengen Thonerdehydrat, welche bei Ausführung beider Versuche in Lösung gegangen waren, konnten nicht umhin meine Aufmerksamkeit zu erregen, namentlich aber die grofsen und wechselnden Mengen desselben, welche durch Schwefelsäure coagulirt wurden.

J. M. Ordway erwähnt *) zwar die Eigenschaft der basischen Aluminiumchloride auf Zusatz geringer Mengen Schwefelsäure Thonerdehydrat abzuscheiden, giebt aber keine weiteren quantitativen Data. Weiter unten habe ich versucht diese Lücke einigermafsen auszufüllen.

Endlich habe ich noch zur Ergänzung der Versuche I und II untersucht, ob gewöhnliches Eisenoxydhydrat sich in neutralen und basischen Aluminiumchloridlösungen löst, und zwar mit positivem Ergebnifs. Es ist nämlich möglich, dafs Thonerdehydrat aus Eisenchloridlösungen auch gewöhnliches, nicht colloïdales Eisenoxydhydrat abscheidet, und deshalb war es von Wichtigkeit einen einschlägigen Versuch anzustellen.

---

*) Amer. Journ. of Science [2] **26** (1858), 203 und Journ. f. pr. Chem. **76**, 19.

Digitized by Google

IIIa. *Ueber das Verhalten der Aluminiumchloridlösungen wechselnder Basicität gegenüber minimalen Mengen Schwefelsäure.*

Die Reihe der diesbezüglichen Versuche wurde mit der Darstellung einer grösseren Menge einer basischen Aluminiumchloridlösung eröffnet, welche sich in ihrer Zusammensetzung der Lösung, wie sie bei Ausführung des Versuches I, S. 365, entstehen mufste, näherte.

1,0081 g Thonerdehydrat wurden eine halbe Stunde auf dem Wasserbade mit 3,75 cbcm Salzsäure, welche 0,2533 g HCl enthielten, erwärmt und sodann mehrere Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen, nachdem das Volumen der Flüssigkeit auf 100 cbcm gebracht worden war. Es resultirte eine stark milchig getrübte Flüssigkeit, die ohne einen Rückstand zu lassen, durch's Filter ging.

Wird diese Flüssigkeit stärker verdünnt, so beginnt sie zu opalisiren. Spuren Schwefelsäure coaguliren dieselbe. Auf Zusatz von Ammoniak und von einem Ueberschusse concentrirter Salpeter- oder Salzsäure fällt sofort Thonerde aus; verdünnte Salzsäure und Salpetersäure, ebenso Kochsalz, bewirken keine Coagulation. Nach längerem Stehen scheidet die Flüssigkeit allmählich eine geringe Menge fein vertheilter Thonerde ab; im Uebrigen verändern sich die Eigenschaften der Lösung nicht. Beim Eindampfen auf dem Wasserbade trocknet die Flüssigkeit zu dünnen durchsichtigen Häutchen ein. Diese Häutchen lösen sich wieder in Wasser beim Erwärmen auf dem Wasserbade; hierbei schwellen sie zuerst auf und werden opak, bevor Lösung eintritt. Auf diese Weise läfst sich die Flüssigkeit viele Male hinter einander eindampfen; der Rückstand löst sich stets wieder zu einer opalisirenden Lösung; es hinterbleibt jedoch jedesmal nach dem Eindampfen in Wasser unlösliches Thonerdehydrat.

Salpetersaures Silber scheint in der Kälte keine Einwirkung

Digitized by Google

auf diese Flüssigkeit zu haben; in der Siedehitze dagegen kann die Bildung von Chlorsilber beobachtet werden; trotzdem fällt keine Thonerde aus, auch nach längerem Stehen. — Filtrirt man vom Chlorsilber ab und versetzt man das Filtrat mit Ammoniak, so tritt reichliche Abscheidung von Thonerdehydrat ein : Die basische Aluminiumchloridlösung ist durch Wechselzersetzung in eine basische Aluminiumnitratlösung verwandelt worden.

Silberoxyd bewirkt sofort Abscheidung von Chlorsilber und Ausfällung von Thonerdehydrat; das Thonerdehydrat, welches auf diese Weise isolirt worden ist, vermag nicht in Lösung zu verbleiben. Letzteres erschien nicht ganz unmöglich, da Graham die lösliche Thonerde durch Dialyse basischer Aluminiumchloridlösungen erhalten hat. Möglicherweise sind die Spuren von Alkalisalz, welche dem Silberoxyde hartnäckig anhaften, die Ursache der Abscheidung des Thonerdehydrates.

Ich gedenke weitere Versuche zu veranstalten, um wasserlösliches Thonerdehydrat aus basischen Aluminiumchloridlösungen durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd zu erhalten.

In der weiter unten folgenden Tabelle sind die Resultate einer Anzahl von Versuchen zusammengestellt, welche das Verhalten von Aluminiumchloridlösungen verschiedener Basicität gegenüber minimalen Mengen Schwefelsäure illustriren.

Diese Versuche wurden durchgehends in der Art ausgeführt, dafs möglichst gleiche Mengen Thonerdehydrat, welche aus einer Aluminiumchloridlösung von bekannter Stärke kurz vor der Ausführung des Versuches mit Ammoniak ausgefällt wurden, mit variirenden Mengen Salzsäure behandelt wurden, bis Lösung eintrat. Gemeiniglich genügte hierzu kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade. In den Fällen, wenn das Volumen der Salzsäure weniger als 20 cbcm betrug, wurde die Flüssigkeit mit Wasser auf dieses Volumen gebracht. So-

Digitized by Google

dann wurde von ungelöst gebliebenem Thonerdehydrat filtrirt, welches gewichtsanalytisch bestimmt wurde; das Filtrat wurde mit Wasser auf 400 cbcm gebracht und mit einem Tropfen sehr verdünnter Schwefelsäure coagulirt; nach Absitzenlassen wurde von diesem Coagulum abfiltrirt, welches ebenfalls gewichtsanalytisch bestimmt wurde, und im Filtrate wurde die eventuell noch vorhandene Thonerde mit Ammoniak präcipitirt.

Die auf diese Weise gefundenen Mengen Thonerde wurden addirt und so das Gewicht des in jedem Versuche ursprünglich angewandten Aluminiumhydroxydes controlirt.

	Angewandte Menge Thonerdehydrat in g Al_2O_3 ausgedrückt	Angewandte Menge HCl	1 Mol. Al_2O_3 :	Unlöslicher Rückstand pC. der Gesammtmenge Al_2O_3	Coagulum mit H_2SO_4 pC. der Gesammtmenge Al_2O_3	Al_2O_3 im Filtrat mit NH_3 gefällt pC. der Gesammtmenge Al_2O_3
I.	0,1696	0,0135 g [1]	0,22 Mol. HCl	0,0707 g 41,6 pC.	0,0832 g 49,0 pC.	0,0157 g 9,3 pC.
II.	0,1490	0,1080 g [2]	1,9 Mol. HCl	0,0032 g 2,1 pC.	0,0985 g 66,1 pC.	0,0473 g 31,8 pC.
III.	0,1859	0,1080 g [3]	1,6 Mol. HCl	—	0,1211 g 65,1 pC.	0,0648 g 34,9 pC.
IV.	0,1338	0,2160 g [4]	4,5 Mol. HCl	0,0017 g 1,3 pC.	0,0410 g 30,6 pC.	0,0911 g 68,1 pC.
V.	0,1759	0,3240 g [5]	5,2 Mol. HCl	—	0,0317 g 18,0 pC.	0,1442 g 82,0 pC.
VI.	0,1814	0,3949 g [6]	6,1 Mol. HCl	—	0,0152 g 8,4 pC.	0,1662 g 91,6 pC.
VII.	0,1894	0,4860 g [7]	7,2 Mol. HCl	—	0,0486 g 25,6 pC.	0,1408 g 74,4 pC.

[1]) Das Thonerdehydrat löste sich zu einer milchig getrübten, opalisirenden Flüssigkeit, welche vom ungelöst gebliebenen Al_2O_3 nur mit Schwierigkeit filtrirt werden konnte.

[2]) Das Thonerdehydrat löste sich in der Salzsäure zu einer ganz schwach opalisirenden Flüssigkeit, welche auf das leichteste durch das Filter ging.

[3]) Dasselbe Verhalten wie in Versuch II.

[4]) Dasselbe Verhalten wie in den Versuchen II und III.

[5]) Das Thonerdehydrat löste sich in der Salzsäure zu einer vollkommen klaren, nicht opalisirenden Flüssigkeit. Bei stärkerer Verdünnung jedoch konnte ganz schwaches Opalisiren bemerkt werden.

[6]) Dasselbe Verhalten wie in Versuch V.

[7]) Opalisiren konnte nicht constatirt werden.

Digitized by Google

Aus Versuch VII (Tabelle S. 370) wurde ersichtlich, dafs auch in sauren Aluminiumchloridlösungen durch Schwefelsäure coagulirbares Thonerdehydrat existiren kann. Ein Versuch wurde nun unternommen, bei dessen Ausführung dieselbe Menge Salzsäure wie in dem eben erwähnten Versuche angewandt wurde, jedoch in zehnfach concentrirterer Lösung.

0,1798 g Al_2O_3 wurden in der Form ihres frisch gefällten Hydroxydes in 0,4860 g HCl (7,2 cbcm; im Versuche VII war dieselbe Gewichtsmenge Salzsäure in 72 cbcm Wasser gelöst) gelöst. Die resultirende Flüssigkeit opalisirte nicht; dennoch erzeugte Schwefelsäure ein Coagulum, welches 0,0262 g wog, mithin 14,5 pC. der Gesammtmenge der angewandten Thonerde betrug. Die Concentration der Salzsäure hat mithin einen wesentlichen Einflufs, wenn es sich um die Entstehung von coagulirbarem Thonerdehydrat handelt.

Ein zweiter Versuch wurde mit derselben Menge Thonerde und der doppelten Menge Salzsäure derselben Concentration unternommen. Es erwies sich, dafs die Menge der Salzsäure keine Rolle spielt, soweit die Bildung des durch Schwefelsäure coagulirbaren Thonerdehydrates in Betracht kommt.

0,1800 g Al_2O_3 wurden in der Form ihres Hydrates mit 0,9720 g HCl in 14,4 cbcm (1 Mol. Al_2O_3 : 14,4 Mol. HCl) gelöst. Die resultirende Flüssigkeit opalisirte ganz schwach. Eine Spur Schwefelsäure erzeugte in dieser Flüssigkeit ein Coagulum von Thonerdehydrat, welches nach dem Glühen 0,0329 g wog, mithin 18,2 pC. der Gesammtmenge des angewandten Aluminiumhydroxydes betrug.

Ein letzter Versuch in dieser Richtung wurde unternommen, indem 0,1700 g Al_2O_3 als Hydrat in 20 cbcm rauchender Salzsäure gelöst wurden. Die resultirende Flüssigkeit wurde mit Wasser stark verdünnt und zeigte weder Trübung, noch opalisirte sie. Schwefelsäure erzeugte in derselben keinen Niederschlag.

Gelegentlich der Ausführung obiger Versuche wurde be-

Digitized by Google

merkt, dafs Thonerdehydrat, welches vor längerer Zeit gefällt worden war und unter ammoniakhaltigem Wasser gestanden hatte, sich anders gegenüber Salzsäure verhielt, als frisch gefälltes Hydroxyd. Dieselben Mengen vor längerer Zeit gefällten Hydroxydes lieferten mit derselben Menge Salzsäure behandelt eine gröfsere Quantität des durch Schwefelsäure fällbaren Thonerdehydrates. Durch längeres Stehen unter Wasser hatte das Thonerdehydroxyd mithin eine so tiefgreifende Veränderung erlitten, dafs auch nach Lösung in Salzsäure diese Veränderung zur Geltung kam.

	Angewandte Menge Thonerdehydrat in g Al_2O_3 ausgedrückt	Angewandte Menge HCl	1 Mol. Al_2O_3	Unlöslicher Rückstand pC. der Gesammtmenge Al_2O_3	Coagulum mit H_2SO_4 pC. der Gesammtmenge Al_2O_3	Al_2O_3 im Filtrat mit NH_3 gefällt pC. der Gesammtmenge Al_2O_3	Vor wie viel Tagen gefällt
I.	0,1742	0,1080 g[1])	1,7Mol. HCl	0,0032 g 1,8 pC.	0,1312 g 75,3 pC.	0,0398 g	5
II.	0,1859	0,3240 g[2])	4,9Mol. HCl	0,0019 g 1,0 pC.	0,1493 g 80,3 pC.	0,0347 g	24
III.	0,1777	0,3240 g[3])	5,1Mol. HCl	—	0,1349 g 75,9 pC.	0,0428 g	12

[1]) Vergleiche Resultate des Versuch's III. Tabelle S. 370. — Die resultirende Lösung des Thonerdehydrates in der Salzsäure war sehr stark milchig getrübt und opalisirte, wenn verdünnt.

[2]) Vergleiche Resultate des Versuch's V. Tabelle S. 370. — Das Aluminiumhydroxyd hatte im Lauf der 24 Tage ein porzellanähnliches Aussehen angenommen. Löste sich in der Salzsäure zu einer stark opalisirenden, milchig getrübten Flüssigkeit.

[3]) Vergleiche Resultate des Versuch's V. Tabelle S. 370. — Dieselbe Erscheinungen wie im Versuche II.

IIIb. *Verhalten des Eisenoxydhydrates zu neutralen und basischen Aluminiumchloridlösungen.*

Eisenoxydhydrat und neutrale Aluminiumchloridlösung.

Zu 50 cbcm einer neutralen Aluminiumchloridlösung, die 0,858 g Al_2O_3 enthielten, wurde ein grofser Ueberschufs frisch gefällten Eisenoxydhydrates hinzugefügt; dieses Gemenge wurde mehrere Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und sodann mit Wasser auf 100 cbcm gebracht. Nach Absitzen-

Digitized by Google

lassen wurden genau 50 cbcm filtrirt. 10 cbcm des blafsgelb gefärbten Filtrates wurden mit einem Tropfen Schwefelsäure versetzt, wodurch ein Niederschlag entstand. Derselbe enthielt:

0,0752 g Fe_2O_3,
0,0116 g Al_2O_3.

Das Filtrat von diesem Präcipitat wurde mit Ammoniak versetzt; im Niederschlage durch letzteres wurden gefunden:

0,0068 g Fe_2O_3,
0,0601 g Al_2O_3.

Mithin enthielten die 10 cbcm im Ganzen:

0,0820 g Fe_2O_3,
0,0717 g Al_2O_3 (statt 0,0858 g).

Die übrigen 50 cbcm mit dem in ihnen suspendirten Eisenoxydhydrat wurden auf 1000 cbcm gebracht, gründlich geschüttelt und filtrirt. 200 cbcm des dunkelbraunen Filtrates, entsprechend 10 cbcm des unverdünnten Filtrates, wurden mit einem Tropfen Schwefelsäure coagulirt. Das Präcipitat enthielt:

0,1691 g Fe_2O_3,
0,0170 g Al_2O_3.

Das Filtrat von diesem Präcipitate wurde mit Ammoniak versetzt. Der entstandene Niederschlag enthielt:

0,0056 g Fe_2O_3,
0,0592 g Al_2O_3.

Mithin enthielten die 200 cbcm:

0,1747 g Fe_2O_3,
0,0762 g Al_2O_3 (statt 0,0858 g Al_2O_3).

Die zwanzigfache Verdünnung in Gegenwart des überschüssigen Eisenoxydhydrates hatte mithin bewirkt, dafs 0,1747 g Fe_2O_3 statt 0,0820 g in Lösung gegangen waren; also annähernd das Doppelte.

Das auf dem Filter zurückgebliebene, sehr schleimige Eisenoxydhydrat, welches in den 50 cbcm enthalten war, die auf 1000 cbcm verdünnt worden waren, wurde behufs weiterer Untersuchung mit viel Wasser gewaschen. Die ablaufenden Waschwässer erschienen gelb gefärbt und zeigten die Eisen-

Digitized by Google

reaction selbst nach lange fortgesetztem Auswaschen. Das auf dem Filter zurückgebliebene Eisenoxydhydrat wurde nun in einem Liter Wasser suspendirt und gut geschüttelt. Es löste sich vollkommen zu einer intensiv gefärbten rothbraunen Flüssigkeit, die im durchfallenden Lichte vollkommen klar, im reflectirten trübe erschien und namentlich beim Ausgiefsen und Umschwenken bedeutende Fluorescenz zeigte.

Die bemerkenswerthe Erscheinung, dafs Eisenoxydhydrat sich mit solcher Leichtigkeit in Wasser löste, bewog mich zu einer genaueren Untersuchung der fluorescirenden Flüssigkeit.

Dieselbe enthielt in 1000 cbcm :

0,7600 g Fe_2O_3
0,0350 g Al_2O_3
0,0450 g Cl.

Eine Erklärung der Löslichkeit des Eisenoxydhydrates in Aluminiumchloridlösung kann gegeben werden, wenn man annimmt, dafs eine kleine Menge Aluminiumhydroxyd durch Eisenoxydhydrat aus seiner Verbindung mit Salzsäure verdrängt worden ist. Das Eisenchlorid, welches hierbei entstebt, löst im status nascens eine grofse Menge Eisenoxydhydrat; durch diesen Vorgang wird das Eisenoxydhydrat, welches nicht in Lösung gegangen ist, derartig fein vertheilt, dafs es auf Zusatz gröfserer Mengen Wasser mit Leichtigkeit in Lösung geht. Dafs die Flüssigkeit, welche hierbei entsteht, überwiegend colloïdales Eisenoxydhydrat enthält, geht aus dem Umstande hervor, dafs sie die gewöhnlichen Eisenreactionen mit Rhodankalium und Ferrocyankalium erst nach Ansäuern mit Essigsäure oder Salzsäure zeigt. Ferner deutet ihr optisches Verhalten auf Vorhandensein von colloïdalem Eisenoxydhydrat.

Wie viel von dem in der Flüssigkeit vorhandenen Chlor an Aluminium und wie viel an Eisen gebunden ist, kann nicht bestimmt werden; wahrscheinlich ist es jedoch, dafs der gröfste Theil des Chlores mit dem Aluminium verbunden

Digitized by Google

und als Verunreinigung in die Lösung des Eisenoxydhydrates gekommen ist.

Eisenoxydhydrat und basische Aluminiumchloridlösung.

50 cbcm einer stark basischen Aluminiumchloridlösung (1 Mol. Al_2O_3 : 0,7 Mol. HCl), welche 0,1730 g Al_2O_3 enthielten, wurden im Bechergläschen mit Eisenoxydhydrat auf dem Wasserbad digerirt. Das Niveau der 50 cbcm war vorher markirt worden und wurde im Laufe des Versuches durch Ersetzen des verdampfenden Wassers beibehalten. Nach sechs Stunden wurde das braune, halbflüssige Gemenge filtrirt.

Beim Auswaschen des auf dem Filter zurückgebliebenen Eisenoxydhydrates mit Wasser wiederholte sich die im vorhergehenden Versuche bemerkte Erscheinung. Das schleimige Eisenoxydhydrat ging fortwährend mit brauner Farbe in Lösung. Als das Volumen des Filtrates 350 cbcm betrug, wurde mit dem Auswaschen aufgehört.

Ein Tropfen Schwefelsäure verursachte Coagulation der Flüssigkeit. Der Niederschlag enthielt :

0,1295 g Fe_2O_3
0,1265 g Al_2O_3.

Das Filtrat von diesem Niederschlage wurde mit Ammoniak gefällt. Es enthielt :

0,0081 g Fe_2O_3
0,0213 g Al_2O_3.

Mithin waren im Ganzen 0,1376 g Fe_2O_3 und 0,1478 g Al_2O_3 in Lösung gegangen, während die Flüssigkeit ursprünglich 0,1730 g davon enthalten hatte; 0,0252 g Al_2O_3 sind also offenbar ausgefällt worden und zusammen mit dem schleimigen Eisenoxydhydrat auf dem Filter zurückgeblieben.

Die Behandlung dieses Eisenoxydhydrates mit viel Wasser ergab dieselben Resultate wie sie im Versuche I erhalten worden waren. Es löste sich vollkommen zu einer braunen fluorescirenden Flüssigkeit, welche deutliche Chlorreaction zeigte

Digitized by Google

und auch Thonerde in deutlich nachweisbarer Menge enthielt. Dieser Versuch beseitigt den Einwurf, angesichts der Thatsache, dafs die angewandte Aluminiumchloridlösung stark basisch war, dafs die Auflösung des Eisenoxydhydrates freier Salzsäure zuzuschreiben ist und leiht einige Wahrscheinlichkeit der Hypothese, wie sie bei Besprechung der Resultate des vorhergehenden Versuches aufgestellt worden ist.

IV. *Aluminiumhydroxyd und Ferrinitratlösungen.*

Aluminiumhydroxyd verhält sich zu Ferrinitratlösungen ähnlich wie zu Eisenchloridlösungen. Im Folgenden sind einige Data zusammengestellt, die einen, wenn auch unvollkommenen Vergleich mit den Wechselbeziehungen von Aluminiumhydroxyd und Eisenchlorid und Ferrisulfatlösungen gestatten. Eine genauere Ausarbeitung dieser Verhältnisse behalte ich mir vor.

Verhalten von Ferrinitratlösungen beim Verdünnen mit Wasser.

	Anzahl der zu 25 cbcm Ferrinitratlösung hinzugefügten cbcm H_2O	g Fe_2O_3 im Filtrat vom Coagulum mit SO_4H_2	Bemerkungen.
Digestion bei gewöhnlicher Temperatur eine halbe Stunde lang	1975	0,2022 77,5 pC. der Gesammtmenge Fe_2O_3	0,2610 g Fe_2O_3 in 25 cbcm Ferrinitratlösung enthalten. Es entstand eine beinahe farblose Flüssigkeit, die nach einer halben Stunde ein wenig dunkler wurde. Nach 24 Stunden hatte sie eine dunkel-weingelbe Färbung angenommen. Ein Tropfen Schwefelsäure brachte einen Niederschlag hervor.
$^5/_4$ Stunden gekocht	1975	0,0244 9,3 pC. der Gesammtmenge Fe_2O_3	Die Flüssigkeit nahm, sobald sie in's Kochen kam, eine intensiv braunrothe Färbung an, ohne sich zu trüben.

Digitized by Google

Verhalten von Ferrinitratlösungen gegenüber Aluminiumhydroxyd.

	Anzahl der zu 25 cbcm Ferrinitratlösung hinzugefügten cbcm H_2O	g Al_2O_3 und Fe_2O_3 im Filtrat vom Coagulum, welches durch SO_4H_2 hervorgebracht ist	g $Al_2(OH)_6$ angewandt	Bemerkungen.
Digestion bei gewöhnlicher Temperatur eine halbe Stunde lang	1975	0,0728 g Fe_2O_3 0,1966 g Al_2O_3	1,5714	0,2610 g Fe_2O_3 in 25 cbcm Ferrinitratlösung enthalten. Das Thonerdehydrat löste sich leicht, wobei die Flüssigkeit eine intensiv gelbe Farbe annahm. Ein Tropfen Schwefelsäure erzeugte einen Niederschlag.
halbstündiges Kochen	1975	0,1870 g Al_2O_3	1,5714	Die Flüssigkeit nahm, sobald sie ins Kochen kam, eine dunkelrothbraune Färbung an. Das Aluminiumhydroxyd löste sich vollkommen und die Flüssigkeit blieb klar. Ein Tropfen Schwefelsäure erzeugte einen Niederschlag.

IVb. *Eisenoxydhydrat und Aluminiumnitratlösungen.*

57,3 cbcm einer neutralen Aluminiumnitratlösung (0,8580 g Al_2O_3 enthaltend) wurden mit einem Ueberschusse frisch gefällten Eisenoxydhydrates auf dem Wasserbade digerirt und nach mehreren Stunden mit Wasser auf 100 cbcm gebracht und genau 50 cbcm des Gemenges filtrirt. Das Filtrat erschien ganz hell; Schwefelsäure erzeugte in demselben keinen Niederschlag.

Digitized by Google

10 cbcm des Filtrates wurden nun mit Ammoniak versetzt. Der Niederschlag durch letzteres enthielt :

0,0024 g Fe_2O_3,
0,0792 g Al_2O_3.

Des Vergleichs halber sind unten die Totalmengen Fe_2O_3 und Al_2O_3 angeführt, welche durch SO_4H_2 und NH_3 aus 10 cbcm der Aluminiumchloridlösung, welche mit Eisenoxydhydrat digerirt wurde, ausgefällt worden sind. Die Aluminiumchloridlösung enthielt ebenso wie die Aluminiumnitratlösung 0,8580 g Al_2O_3 in 100 cbcm (vergleiche S. 372).

0,0820 g Fe_2O_3,
0,0717 g Al_2O_3 (vergl. S. 372).

Die übrigen 50 cbcm des Gemenges von Eisenoxydhydrat und Aluminiumnitrat wurden mit Wasser auf 1 Liter gebracht und filtrirt. Es entstand eine intensiv dunkelbraun gefärbte Flüssigkeit.

200 cbcm dieser Flüssigkeit, entsprechend 10 cbcm der im vorhergehenden Versuche angewandten Lösung wurden mit einem Tropfen Schwefelsäure versetzt. Der Niederschlag welcher durch dieselbe erzeugt wurde, enthielt

0,1108 g Fe_2O_3,
0,0266 g Al_2O_3,

also ungefähr 46mal so viel Eisenoxyd als die concentrirte Lösung.

Des Vergleiches halber ist hier wiederum die Zusammensetzung des Niederschlages angeführt, welcher unter analogen Verhältnissen bei Anwendung von Aluminiumchlorid entstanden ist.

0,1691 g Fe_2O_3,
0,0170 g Al_2O_3 (vergl. S. 373).

Das Filtrat vom Niederschlage durch Schwefelsäure wurde mit Ammoniak gefällt.

Der Niederschlag enthielt :

0,0040 g Fe_2O_3,
0,0562 g Al_2O_3.

(0,0056 g Fe_2O_3 und 0,0592 g Al_2O_3 bei Anwendung von Aluminiumchlorid vergleiche S. 373).

Digitized by Google

Im Ganzen enthielten also die 200 cbcm

0,1148 g Fe_2O_3,
0,0828 g Al_2O_3 (statt 0,0858 g Al_2O_3).

Beim Verdünnen des Gemenges von Eisenoxydhydrat und Aluminiumnitrat auf 1 Liter ging bei weitem nicht die ganze Menge des ersteren in Lösung. Bei Anwendung von mehr Wasser löste es sich zu einer intensiv braun gefärbten fluorescirenden Flüssigkeit, welche in ihren Eigenschaften identisch war mit derjenigen, welche unter analogen Verhältnissen bei Anwendung von Aluminiumchlorid entstand.

Wenn wir nun die Reaction zwischen Eisenoxydhydrat und Aluminiumchlorid einerseits und Aluminiumnitrat andrerseits eingehend betrachten, bemerken wir folgende Analogien und Verschiedenheiten :

1) Sowohl Aluminiumnitrat als Aluminiumchlorid vermögen Eisenoxydhydrat zu lösen.

2) Nicht zu verdünnte Lösungen dieser Salze, welche gleiche Mengen Thonerde enthalten, zeigen gegenüber Eisenoxydhydrat ein wesentlich verschiedenes Verhalten :

100 cbcm einer neutralen Aluminiumchloridlösung, welche 0,8580 g Al_2O_3 enthalten, nehmen auf 0,0820 g Fe_2O_3; 100 cbcm derselben Lösung auf ein Liter gebracht nehmen auf 0,8735 g Fe_2O_3, also ungefähr 10 mal so viel.

100 cbcm einer neutralen Aluminiumnitratlösung, welche 0,8580 g Al_2O_3 enthalten, nehmen auf 0,0240 g Fe_2O_3; 100 cbcm derselben Lösung auf ein Liter gebracht nehmen auf 0,5740 g Fe_2O_3, also ungefähr 24 mal so viel.

Kurz zusammengefafst hat die vorstehende Untersuchung folgende Resultate ergeben.

1) Die Annahme, dafs Eisenoxydhydrat eine stärkere Base als Thonerdehydrat ist, hat weitere Bestätigung erhalten.

2) Thonerdehydrat verhält sich nicht wie eine starke Basis Eisenoxydsalzlösungen gegenüber. Die Einwirkung

Digitized by Google

desselben ist vielmehr eine katalytische. Ist einmal die Dissociation der Eisenoxydsalzlösung eingeleitet, so wird dieselbe durch die Neutralisation der freiwerden Säure vermittelst des Thonerdehydrates beschleunigt.

3) Lösungen einer gewissen Concentration des Sulfates, Chlorides und Nitrates des Aluminiums vermögen bedeutende Mengen Eisenoxydhydrat zu lösen. Zusatz von Wasser verursacht in Aluminiumsulfatlösungen Verminderung des Eisengehaltes durch Ausfällung eines basischen Salzes, in den Chlorid- und Nitratlösungen jedoch wenn überschüssiges Eisenoxydhydrat gegenwärtig ist, eine bedeutende Vermehrung desselben.

4) Durch Einwirkung von Lösungen von Aluminiumchlorid und -nitrat auf Eisenoxydhydrat kann dasselbe in eine wasserlösliche, colloïdale Modification mit Leichtigkeit übergeführt werden.

5) Bei der Fällung von Thonerdesalzen mit Ammoniak entstehen zwei Modificationen des Aluminiumhydroxydes. Eine Modification, deren Lösung in Salzsäure durch minimale Mengen Schwefelsäure coagulirt wird, 2) eine zweite Modification, deren Lösung in Salzsäure sich Spuren Schwefelsäure gegenüber passiv verhält. Ein gröfserer Ueberschufs von Salzsäure verhindert die Coagulation der ersten Modification durch Schwefelsäure. Dafs man es wirklich mit zwei Modificationen zu thun hat, zeigt der Umstand, dafs längeres Stehen unter ammoniakalischem Wasser die Menge der durch Schwefelsäure coagulirbaren Modification wesentlich erhöht.

(Geschlossen am 12. Mai 1890).

Druck von Wilhelm Keller in Giefsen.

Digitized by Google

Einlauf

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg :

Macnair, Dr. S., über Derivate des Furoïns und Furils.

Laycock, W. F., über das Isophoron.

Culmann, Julius, über Tetraphenyltetracarbazon.

Stahel, Rudolf, über einige Derivate des Diphenylhydrazins und Methylphenylhydrazins.

Kraut, K., Studien über Formaldehyd, nach Versuchen von W. Eschweiler und G. Grofsmann.

Untersuchungen aus dem agricultur-chemischen Laboratorium der Universität Göttingen :

XIII. Bieler, Dr. K. und Tollens, B., über das „Fucusol" genannte Gemenge vom Furfurol und Methylfurfurol.

Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Strafsburg :

Wolff, Ludwig, über Diacetylcarbonsäure und einige Abkömmlinge derselben.

Hesse, O., einige Bemerkungen über Chinin, Cinchonidin und Isomere derselben.

Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Clark Universität, Worcester, Mass. U. S. A.

Nef, J. U., über tautomere Körper.

Böttinger, Dr. Carl, noch einiges über Gallussäure, Tannin und Eichengerbsäuren.

C. F. Winter'sche Verlagshandlung in Leipzig.

In unserem Verlage erschien :

Waldbüchlein.

Ein Vademecum für Waldspaziergänge

von

Prof. Dr. **Moritz Willkomm.**

Dritte vermehrte und verbesserte Auflage.

Mit 54 Abbildungen.

16. Eleg. cart. Ladenpreis 3 *M.*

Auch diese neue Auflage des bekannten und beliebten Buches empfehlen wir der allgemeinsten Beachtung und Benutzung, insbesondere bei Waldexcursionen und Ausflügen, auf's Angelegentlichste.

Digitized by Google

Beiträge für die Annalen können an jeden der auf dem Titel genannten Herausgeber eingesendet werden; die geschäftliche Redaction wird von Prof. J. Volhard in Halle a. S. besorgt.

Soeben erschien:

Ergebnisse und Ziele der stereochemischen Forschung. Vortrag, gehalten in der Sitzung der Deutschen Chemischen Gesellschaft zu Berlin am 28. Januar 1890 von **Dr. Victor Meyer,** Geh. Rat und Professor der Chemie zu Heidelberg. gr. 8°. brosch. ℳ 2.40.

Zu beziehen durch alle Buchhandlungen und gegen Einsendung des Betrages von

Carl Winter's Universitätsbuchhandlung in Heidelberg.

C. F. Winter'sche Verlagshandlung in Leipzig.

Soeben erschien in unserem Verlage:

Lehrbuch der Stereometrie,

nebst einer Sammlung von 350 Uebungsaufgaben zum Gebrauche an höheren Lehranstalten und beim Selbststudium.

Von

Dr. Carl Spitz.

Sechste verbesserte und vermehrte Auflage.

Mit 114 in den Text gedruckten Figuren.

gr. 8. geh. Ladenpreis 3 ℳ.

Anhang dazu,

die Resultate und Andeutungen zur Auflösung der Aufgaben enthaltend.

Mit 15 in den Text gedruckten Figuren.

gr. 8. geh. Ladenpreis 80 ₰

Ferner

Dr. Ludwig Blum's

Grundriss der Physik und Mechanik

für gewerbliche Fortbildungsschulen.

Siebente verbesserte und vermehrte Auflage.

Bearbeitet von

Prof. Dr. R. Blum in Stuttgart.

Mit 96 Abbildungen in Holzschnitt.

8. geh. Ladenpreis 2 ℳ 50 ₰

Griechisches Uebungsbuch.

Bearbeitet von

Professor Dr. B. Gerth.

Zweiter Cursus (Ober-Tertia).

(Abschluss der Formenlehre.)

gr. 8. geh. Ladenpreis 1 ℳ 60 ₰

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

st

FOR REFERENCE

NOT TO BE TAKEN FROM THE ROOM

BRODART CAT. NO. 23 012 PRINTED IN U.S.A.

Digitized by Google

Digitized by Google